Titrationen mit Chrom (II)-Salzlösungen

Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt der hohen Philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

von

Friedrich Sommer
von Sumiswald

Von der Philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Flatt angenommen.

Bern, den 10. Dezember 1942.

Der Dekan:
Prof. A. Alder.

Titrationen mit Chrom (II)-Salzlösungen

Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt der hohen Philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

von

Friedrich Sommer
von Sumiswald

Von der Philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Flatt angenommen.

Bern, den 10. Dezember 1942.

Der Dekan:
Prof. A. Alder.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Photomechanische Reproduktion: Schüler A. G., Biel

1943

Meinen Eltern und meiner Braut

in Dankbarkeit zugedacht

Die vorliegende Arbeit wurde im analytischen Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Bern unter der Leitung von

H e r r n P r o f . D r . F l a t t

ausgeführt. Ich nehme gerne die Gelegenheit wahr, um meinem verehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge, sein Interesse an der Arbeit und sein Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle auch den Herren

P r o f . D r . S i g n e r und
P r o f . D r . F e i t k n e c h t

für ihre Bemühungen zu danken.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Apparatur zur Titration mit Chrom(II)salzen	9
	Reduktionspotential der Chrom(II)salzlösungen	9
	Apparatur	11
	Gasreinigungsanlage	16
III.	Herstellung der Chrom(II)salzlösungen	21
	Apparatur	22
	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von o,1-m.$CrSO_4$	23
	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von o,1-m.$CrCl_2$	24
IV.	Arbeitsvorschrift für die chromometrische Titration	25
V.	Titerbestimmung der Chrom(II)salzlösungen	27
VI.	Beständigkeit der Chrom(II)salzlösungen	29
VII.	Anwendungen	33
	Titration von Eisen	33
	Kupfer	36
	Silber	37
	Chrom	38
	Titan	39
	Vanadium	42
	Molybdän	45
	Wolfram	49
	Uran	57
	Eisen und Titan	6o
	Eisen und Vanadium	63
	Eisen und Molybdän	68
	Molybdän und Kupfer	72
	Molybdän und Titan	75
	Molybdän und Vanadium	77
	Eisen und Wolfram	8o
	Kupfer und Wolfram	82

Seite

Titration von Chrom und Wolfram 85
Titan und Wolfram 85
Molybdän und Wolfram 86
Eisen, Molybdän und Wolfram 89

VIII. Zusammenfassung 91

IX. Literaturverzeichnis 93

I. Einleitung.

Die Methoden der potentiometrischen Titration haben in der letzten Zeit an Bedeutung erheblich gewonnen. Die vielseitigsten Anwendungen haben sich weitgehend bewährt, und viele neue Möglichkeiten sind geschaffen worden. Potentiometrische Analysenmethoden zeichnen sich zum grossen Teil dadurch aus, dass sie nicht nur genau, sondern auch rasch arbeiten. Die Tatsache, dass oft durch eine einzige Titration mehrere Stoffe neben einander bestimmt werden können, gibt der Potentiometrie eine besondere Bedeutung für die Analyse von Legierungen.

In der gewöhnlichen Massanalyse handelt es sich in der Regel darum, an einer mehr oder weniger scharfen Farbänderung den Aequivalenzpunkt einer Reaktion zu erkennen, und die Präzision der Bestimmung hängt sehr von der Routine des Analytikers ab, diesen Farbwechsel mit gleichmässiger Sicherheit zu erfassen. Die Potentiometrie schaltet diesen Unsicherheitsfaktor aus, indem die Aufgabe des Analytikers lediglich auf das Ablesen von Skalenteilen beschränkt bleibt.

Von den vielen Forschern, die sich eingehend mit potentiometrischen Analysenmethoden befasst haben, seien nur wenige genannt: H. Brintzinger, Furman, Kelley, E. Müller, I.M. Kolthoff, W.D. Treadwell, H.H. Willard und E. Zintl.

In allen Gebieten der Massanalyse hat die Potentiometrie Eingang gefunden; man bedient sich ihrer beispielsweise ebensogut zur Titration von Säuren und Basen, wie auch zur Ermittlung der Halogenide durch Ausfällung mit Silbernitrat, und sehr zahlreich sind die Methoden der potentiometrischen Titration durch Oxydation. Im Gegensatz dazu werden jedoch verhältnismässig selten Reduktionen potentiometrisch verfolgt.

Reduzierbare Substanzen werden, so weit sie nicht ausgesprochene Oxydationsmittel sind, massanalytisch meist auf indirektem Weg bestimmt. Man führt den zu bestimmenden Stoff zuerst durch ein geeignetes Reduktionsverfahren in eine niedrigere Oxydationsstufe über und titriert anschliessend mit

einem kräftigen Oxydationsmittel. So werden beispielsweise Eisen(III)salze in der Regel reduziert und hierauf mit Kaliumpermanganat titriert, obwohl es durchaus möglich und oft auch sehr zweckmässig wäre, Eisen(III)salze mit einem starken Reduktionsmittel direkt zu titrieren.

Die wichtigsten Gründe, weshalb so oft die Titration durch Oxydation vorgezogen wird, sind die folgenden:

1. Oxydationsmittel mit hohem Oxydationspotential stehen zur Verfügung;
2. sie sind in der Regel sehr beständig und rein erhältlich;
3. ihre Handhabung ist einfach und verlangt keine besonderen Apparaturen.

In sehr vielen Fällen benützt man $KMnO_4$, das ein Oxydationspotential von 1,52 V besitzt. Es bringt noch den Vorteil sehr hoher Farbintensität mit, so dass man ohne zusätzlichen Indikator arbeiten kann. Man benützt weiter $K_2Cr_2O_7$ mit einem Oxydationspotential 1,3 V und Cer(IV)salze mit 1,44 V. Es kommen ferner in Betracht: J_2, $KBrO_3$ u.a.

Die Verwendung sehr kräftiger Reduktionsmittel ist erst in letzter Zeit öfters empfohlen worden. Es liegen verschiedene Gründe vor, die dem Arbeiten mit solchen Titrierlösungen hemmend im Wege stehen:

1. die Unsicherheit in der Titerbeständigkeit;
2. die Notwendigkeit, die Titrierlösungen unter Luftabschluss aufzubewahren;
3. die Notwendigkeit, unter Luftabschluss zu titrieren, was eine viel umfangreichere Apparatur erfordert als das Titrieren mit Oxydationsmitteln.

Diese Komplikationen machen sich besonders dann geltend, wenn die Reduktionsreaktionen langsam verlaufen, oder wenn man genötigt ist, das Reduktionsmittel im Ueberschuss vorzulegen und dann nach einiger Zeit zurückzutitrieren. Dazu kommt noch eine eventuelle Unbeständigkeit, sei es infolge katalytischer Einwirkung oder durch Zersetzung bei höherer

Temperatur. Diese Erscheinungen sind allerdings auch den meisten Oxydationsmitteln in gewissem Ausmass eigen.

Betrachtet man die Normalpotentiale der verschiedenen, als Reduktionsmittel in Frage kommenden Reagentien, so erkennt man sofort als interessant:

Zinn(II)salze	(E = + o,15 V)	
Titan(III)salze	(E = - o,o4 V)	Diethelm und Forster (1)
Vanadium(II)salze	(E = - o,2 V)	Walden, Hammet u. Edmonds (2)
Chrom(II)salze	(E = - o,41 V)	Grube und Schlecht (3)

Die Stannometrie ist von verschiedenen Autoren bearbeitet worden, wird aber selten benützt. Erwähnt seien hier nur einige Arbeiten von O. Collenberg und Sandved (4), W. Trzebiatowski (5), Dickens und Tanheiser (6), Pinkhof (7) und die Arbeiten von E. Müller und Mitarbeitern (8).

Wesentlich mehr Anklang fand die Titanometrie. Ihre Anfänge gehen auf eine Arbeit von E. Knecht (9) zurück, und sie ist seither Allgemeingut der Analytiker geworden. Die käuflichen Lösungen von Titan(III)chlorid besitzen meist einen geringen Gehalt an Eisen(II)chlorid, der eine spezielle Reinigung notwendig macht. J.M. Kolthoff und O. Tomiček (1o) haben hiefür eine Vorschrift gegeben. Seit mehreren Jahren sind auch eisenfreie Titan(III)chloridlösungen im Handel.

Lösungen von Titan(III)salzen müssen, um ihren Titer konstant zu halten, vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs geschützt werden. E. Zintl und A. Rauch (11) haben hiefür eine Apparatur beschrieben, die die Aufbewahrung der Titrierlösungen unter Luftabschluss gewährleisten soll. Sie besteht im wesentlichen aus einer Standflasche mit aufgesetzter Bürette, die mittelst Bunsenventil gegen den Luftsauerstoff geschützt ist. Die Lösung wird dauernd unter Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Nach J.M. Kolthoff und O. Tomiček (1o) muss trotz dieser Anordnung der Titer der Lösung täglich bestimmt werden. E. Zintl und H. Wattenberg (12) verwenden hiezu eine Kupfer(II)salzlösung und lehnen die Titerstellung mit Kaliumbichromat von J.M. Kolthoff und O. Tomiček als ungeeignet ab. Ebenso verfahren E. Zintl (13) und E. Zintl und A. Rauch (14). Dabei wird die Titration in heisser

salzsaurer Lösung vorgenommen und führt zur Kupfer(I)stufe. E. Knecht und E. Hibbert (15) stellen die Titan(III)chloridlösung mit Eisen(III)chlorid und Kaliumrhodanid als Indikator ein.

Für die Fällung der Metalle aus ihren Salzlösungen ist die Tatsache von Bedeutung, dass sich die Reduktionswirkung des Titan(III)chlorids abstufen lässt. Das Reduktionspotential wächst linear mit dem Wasserstoffexponent, wie dies aus der Arbeit von J.M. Kolthoff und O. Tomiček (1o) hervorgeht. In stark salzsaurer Lösung werden nur Goldverbindungen quantitativ zum Metall reduziert. In max. 5 %iger heisser Salzsäure wird bereits Wismut quantitativ gefällt. Verwendet man essigsaure Lösungen, so werden Quecksilber und Kupfer als Metalle abgeschieden. Im alkalischen Gebiet können sogar Blei- und Cadmiumsalze bis zur Metallstufe reduziert werden. Um die Ausfällung der Titansäure zu verhindern, muss dann aber Weinsäure zugesetzt werden, wodurch sich die Potentialeinstellung verlangsamt.

Die potentiometrischen Analysenmethoden werden von verschiedenen Autoren beschrieben. Eine Zusammenstellung gibt E. Müller in "Die elektrometrische Massanalyse" fünfte Auflage (1932) S. 213 - 229. Genaue Vorschriften für die Titrationen mit Titan(III)salzen finden sich ausserdem in der Monographie von E. Knecht und E. Hibbert "New Reduction Methods in Volumetric Analysis" 2. Aufl. London; Longmans and Green,1925 (17).

Es handelt sich um folgende Titrationen:

a. Einzelbestimmungen:

Halogene, Halogenate, Permanganat, Selenat, Selenit, Tellurat, Tellurit, Chromat, Molybdat, Vanadat, Eisen(III)-cyanid;
Fe, Pt, U, Sb, Bi, Tl, Hg, Cu, Au;
Azoverbindungen, Nitrokörper, Triphenylmethanfarbstoffe, Chinone.

b. Bestimmungen in Gemischen:

Fe + U, Fe + Sb, Fe + Bi, Fe + Ti, Fe + Cu, Pt + Au,

Mo + Cu, Sb + Bi, Bi + Hg, Bi + Cu, Hg + Cu, Cu + Au; Eisen + Chromat, Ferricyanid + Chromat, Eisen + Chromat + Vanadat.

Vanadin(II)salze wurden erstmals von A.S. Russell (18) als Reduktionsmittel für die Massanalyse vorgeschlagen und von K. Maass (19) zur Titration folgender Elemente verwendet:

a. Einzelbestimmungen:
Chromat, Vanadat, Fe, Cu, Ag;

b. Bestimmungen in Gemischen:
Eisen + Vanadat, Fe + Cu, Fe + Ag, Cu + Ag.

Die Methode ist seither von Gaptschenko und Scheinziss (2o) zur Bestimmung von Nitroverbindungen angewendet worden, während W.D. Treadwell und R. Nieriker (77) Vanadium(II)phosphat zur titrimetrischen Bestimmung von Wolfram benützen.

Da das Normalpotential des Cr(II) noch wesentlich tiefer liegt als dasjenige von Ti(III), so schien es zweckmässig, die Chrom(II)salze als Titerflüssigkeiten zu verwenden. Die Chrom(II)salze besitzen noch in vermehrtem Masse die schon den Titan(III)salzen eigene Sauerstoffempfindlichkeit. Bei zweckmässiger Versuchsanordnung ist es aber möglich, Luftsauerstoff völlig auszuschliessen.

Die ersten Versuche zur potentiometrischen Titration mit Chrom(II)salzen stammen von E. Müller (21). Der Verfasser stellt fest, dass sich Chromsäure mit Chrom(II)salzlösungen leicht und scharf bestimmen lässt. Der dabei auftretende Potentialsprung ist wesentlich grösser als bei der Titration von Eisen(II)salzen mit Kaliumpermanganat.

Th.F. Buehrer und O.E. Schupp jr. (22) bestimmten Eisen und Kupfer in metallurgischen Produkten mit Chrom(II)chlorid.

O. Dimroth und F. Frister (23) stellten bei der Titration von α-α'- Dipyridyl fest, dass $CrCl_2$ "ein recht bequemes, zur Titration gut geeignetes Reduktionsmittel" darstellt, "das seinen Titer mit der Zeit kaum ändert".

Veranlasst durch die gute Verwendbarkeit von Titan(III)salzen zur Titration versuchten E. Zintl und G. Rienäcker (24) Chrom(II)salze als Massflüssigkeiten für neue Analysenmethoden

anzuwenden. Die von ihnen verwendete Apparatur lehnt sich im wesentlichen an die bei der Titration mit Titan(III)-salzen benützte Anordnung an (11). Als Titriergefäss dient ein Becherglas, das mit einer vierfach durchbohrten Gummikappe verschlossen ist. In das Titriergefäss sind eingeführt:

a. 1 Bürette für die Chrom(II)salzlösung,
b. 1 Indikatorelektrode aus blankem Platin,
c. 1 Salzbrücke,
d. 1 Rührer.

Die Zuführung der Indikatorelektrode ist so konstruiert, dass in den obern Teil des Gefässes Kohlendioxyd eingeleitet werden kann. Das Kohlendioxyd wird einer Bombe entnommen und mit Chrom(II)chlorid gewaschen. Inbezug auf die Beständigkeit der Lösungen äussern sich E. Zintl und G. Rienäcker (24) dahingehend, dass Chrom(II)chlorid den Titer unter Luftabschluss über viele Tage kaum ändert. Die mit der Zeit beobachtbare Titerabnahme ist nicht auf eine Wasserstoffentwicklung, sondern auf geringe Mengen Sauerstoff, die in die Vorratsflasche eindringen, zurückzuführen.

Eine Apparatur zur Titration mit Chrom(II)salzen geben auch W.R. Crowell und H. Baumbach (25).

Verschiedene mit Chrom(II)salzen ausgeführte Titrationen seien hier zusammengestellt.

a. Einzelbestimmungen:

Fe	Th.F. Buehrer und O.E. Schupp jr. (22) E. Zintl und G. Rienäcker (24) E. Zintl und F. Schloffer (26) W.M. Thornton und J.F. Sadusk (27)
Ru	E. Zintl und Ph. Zaimis (28)
Os	W.R. Crowell und H. Baumbach (25)
Re	H. Hölemann (29)
Cr	E. Müller (21) E. Zintl und Ph. Zaimis (3o) W.M. Thornton und J.F. Sadusk (27) W.R. Crowell und H. Baumbach (25)

Mo	H. Brintzinger und F. Oschatz (31)
V	E. Zintl und Ph. Zaimis (3o)
As	P.P. Selatko (32)
Sb	H. Brintzinger und F. Rodis (33)
Bi	H. Brintzinger und F. Rodis (33)
Ti	H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34)
Sn	H. Brintzinger und F. Rodis (33)
Hg	E. Zintl und G. Rienäcker (35)
Cu	G. Rienäcker (36) E. Zintl und G. Rienäcker (24) F. Schloffer (37) E. Zintl und F. Schloffer (26) H. Hölemann (29)
Ag	F. Schloffer (37) G. Rienäcker (36) E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)
Au	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)
Ferricyanid	W.R. Crowell und H. Baumbach (25)

b. Bestimmungen in Gemischen:

Fe + Cr	E. Zintl und Ph. Zaimis (3o) H. Brintzinger und B. Rost (39)
Fe + Mo	H. Brintzinger und W. Schieferdecker (4o) H. Brintzinger und B. Rost (41)
Fe + V	E. Zintl und Ph. Zaimis (3o) H. Brintzinger und B. Rost (42)
Fe + Ti	H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34) H. Brintzinger und B. Rost (43)
Fe + Sn	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Fe + Hg	E. Zintl und G. Rienäcker (35)
Fe + Cu	Th. Buehrer und O.E. Schupp jr. (22) E. Zintl und F. Schloffer (26)
Sb + Sn	H. Brintzinger und F. Rodis (44)

Sb + Cu	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Bi + Sn	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Ti + Cu	H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34)
Sn + Cu	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Hg + Cu	E. Zintl und G. Rienäcker (35)
Hg + Au	E. Zintl und G. Rienäcker (35)
Cu + Ag	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)
Cu + Au	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)
Ag + Au	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)
Fe + Cr + Mo	H. Brintzinger und B. Rost (39)
Fe + Cr + V	E. Zintl und Ph. Zaimis (3o)
Fe + Cr + Cu	E. Zintl und F. Schloffer (26)
Fe + As + Cu	E. Zintl und Ph. Zaimis (3o)
Fe + Bi + Sn	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Sb + Sn + Cu	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Bi + Sn + Cu	H. Brintzinger und F. Rodis (44)
Hg + Cu + Ag	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)
Hg + Cu + Au	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38) E. Zintl und Ph. Zaimis (3o)
Cu + Ag + Au	E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38)

Von E. Brennecke (45) liegt eine Monographie über die Titrationen mit Chrom(II)salzen vor, die die bis 1937 erschienenen Arbeiten berücksichtigt.

II. Apparatur zur Titration mit Chrom(II)salzen.

Für Titrationen, die ein sehr kräftiges Reduktionsmittel erfordern, eignen sich die Chrom(II)salze aus folgenden Gründen ganz besonders:

1. Von den in Betracht kommenden Reduktionsmitteln (siehe S. 3) hat das Cr(II) das niedrigste Potential. Die Chrom(II)salze sind also kräftigere Reduktionsmittel als die Salze von Sn(II), Ti(III) und V(II), und es besteht daher die Aussicht, durch chromometrische Titration auch diese Elemente bestimmen zu können.

2. Die Oxydation des Cr(II) erfolgt in allen Fällen in einer einzigen Stufe, während z.B. das Vanadin der Reihe nach die Stufen II, III, IV, V durchläuft.

3. Die Geschwindigkeit der Reduktion mit Chrom(II)salzen ist sehr gross; sie reagieren beispielsweise in der Regel weit rascher als Titan(III)salze.

4. Man findet im Handel sehr reine Chromverbindungen (z.B. $K_2Cr_2O_7$ pro analysi), die sich als Ausgangsmaterialien sehr gut eignen. Die Gewinnung reinster Chrom(II)salze aus diesen Produkten bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Im Gegensatz dazu ist es nicht leicht, reinste Titan(III)salze zu beschaffen.

5. Lösungen von Chrom(II)salzen sind, bei Luftabschluss aufbewahrt, titerbeständig.

Das Reduktionspotential $Cr^{\cdot\cdot} / Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ist überraschenderweise säureabhängig. Für Lösungen, die $Cr^{\cdot\cdot}$ und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ im Verhältnis 1 : 1 enthalten, machen G. Grube und L. Schlecht (3) folgende Angaben:

In acetatgepufferter, annähernd neutraler Lösung wird ein Potential von $\varepsilon = -0{,}403\ V \pm 0{,}003\ V$ gefunden. In 0,03 n. Schwefelsäure fand man

$$\varepsilon = -0{,}412\ V \pm 0{,}002\ V,$$

dagegen in schwach salzsaurer Lösung bei einem Gesamtchrom-

gehalt von 0,4 Mol pro Liter

$$\mathcal{E} = - 0{,}454 \text{ V} \pm 0{,}002 \text{ V}.$$

Durch Verdünnen dieser Lösung auf 0,02 Mol Chrom pro Liter sank das Potential auf

$$\mathcal{E} = - 0{,}398 \text{ V} \pm 0{,}001 \text{ V}.$$

In allen Fällen wird nach diesen Autoren mit steigender Acidität das Redoxpotential edler, d.h. die Chrom(II)salze verlieren durch Säurezusatz an Reduktionskraft.

Charakteristisch für Chrom(II)salze ist die ausserordentlich grosse Sauerstoffempfindlichkeit. Es besteht kein Zweifel, dass Titrationen mit Chrom(II)salzen nur dann zu einwandfreien Ergebnissen führen können, wenn man über eine Apparatur verfügt, die das Hinzutreten auch der geringsten Spuren Luftsauerstoff ausschliesst.

In erster Linie war es deshalb notwendig, eine derartige Apparatur aufzubauen.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass Sauerstoff durch Kautschuk hindurchdiffundiert. Ueber das Ausmass dieser Erscheinung gibt man sich aber im allgemeinen nicht genügend Rechenschaft und sorgt daher auch nicht für deren Verhinderung. In der von E. Zintl und G. Rienäcker (24) angegebenen Apparatur wird beispielsweise vorgeschlagen, chromometrische Titrationen in einem Becherglas auszuführen, das mit einer Kautschukmembran verschlossen ist. Nach den in unserem Laboratorium gemachten Erfahrungen besteht kein Zweifel, dass ein so aufgebautes Titrationsgefäss durchaus ungenügend ist und hauptsächlich bei Analysen, die längere Zeit dauern, zu Chrom(II)oxydation durch eindiffundierenden Luftsauerstoff führen muss. Es ist nicht empfehlenswert, eine Apparatur vollständig aus Glas mit Glasschliffen aufzubauen. Der Preis hiefür wäre sehr hoch, und das Arbeiten der Zerbrechlichkeit wegen recht heikel. Will man die Diffusion des Luftsauerstoffs verhindern, so ist dafür zu sorgen, dass sämtliche Kautschukteile nach aussen vom Luftsauerstoff getrennt sind.

Es bestand die Absicht, eine Apparatur für chromometrische Titrationen aufzustellen, die alle möglichen Variationen zulässt. Folgenden Anforderungen sollte sie gerecht werden:

1. Das Arbeiten unter völligem Sauerstoffausschluss muss gewährleistet sein.

2. Es muss die Möglichkeit bestehen, in sulfatfreiem oder in chloridfreiem Milieu zu titrieren.

3. Titration durch Vorlegen eines Chrom(II)überschusses und Rücktitration mit Oxydationsmitteln muss ermöglicht sein, wobei es von Vorteil ist, über zwei verschiedene oxydierende Titrierflüssigkeiten zu verfügen.

4. Titrationen müssen sowohl in der Kälte, wie auch in der Wärme durchführbar sein, und die erforderliche Temperatur muss genau eingehalten werden können.

5. Es muss möglich sein, mit Hilfe eines mechanischen Rührers intensiv zu rühren. Hierbei soll der Rührer an der Indikatorelektrode schleifen, um im Falle einer Reduktion zu Metall durch dauernde Bewegung das Ansetzen einer kompakten Metallschicht zu verhindern.

6. Die Indikatorelektrode muss auswechselbar und leicht zu reinigen sein.

7. Die zu analysierenden Stoffe sollen in flüssiger oder fester Form eingeführt werden können.

8. Das Titrationsgefäss muss leicht zu reinigen sein, ohne dass ein Auseinandernehmen der Apparaturteile notwendig wird.

9. Das Volumen der zu titrierenden Lösung soll in weiten Grenzen variert werden können.

Die im folgenden beschriebene Apparatur erfüllt alle diese Bedingungen.

Das Titriergefäss (Fig.1.) aus Jenaerglas hat konische Form, wodurch erreicht wird, dass das Volumen der zu analysierenden Lösung von 10 - 200 cm^3 variert werden kann. In den erweiterten obern Teil ist ein Kautschukstopfen versenkt und zur Abdichtung gegen den Luftsauerstoff mit Quecksilber überschichtet. Der Stopfen ist mit den übrigen Teilen der Apparatur starr verbunden. Das Titriergefäss kann leicht vom Stopfen getrennt und ausgewechselt werden.

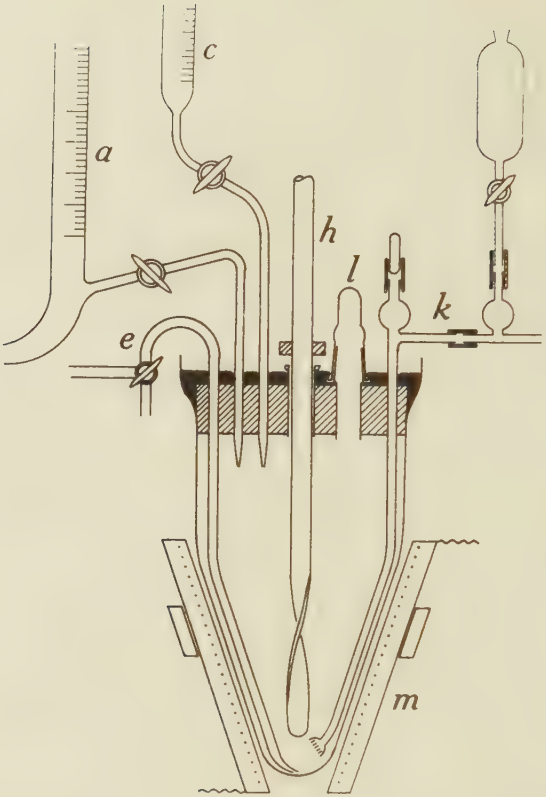

Fig. 1.

Durch den 11-fach durchbohrten Kautschukstopfen sind folgende Apparateteile eingeführt:

a. eine Bürette für o,1-m. Chrom(II)sulfat,
b. eine Bürette für o,1-m. Chrom(II)chlorid,
c. eine Bürette für o,1-n. Kaliumpermanganat,
d. eine Bürette für eine weitere zu dosierende Flüssigkeit,
e. ein Gaseinleitungsrohr,
f. ein Gasableitungsrohr,

g. ein Thermometer, o - 12o° C,
h. ein Rührer,
i. eine Indikatorelektrode,
k. ein Stromschlüssel,
l. ein Einfüllstutzen zur Einführung fester oder flüssiger Analysensubstanzen,
m. ein Heizkörper.

Dank der Abdichtung des Kautschukstopfens durch Quecksilber kann man die Bohrungen im Stopfen sehr genau dem Durchmesser der Rohre anpassen, so dass diese spielend leicht ausgewechselt werden können.

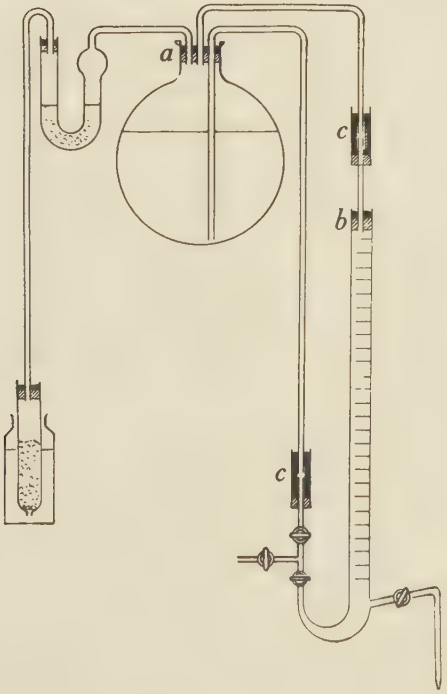

Fig.3.

Ueber die Konstruktion der Chrom(II)salzbüretten mit angeschlossener Vorratsflasche orientiert Fig.3. Um eine allzu starre Verbindung mit dieser zu umgehen, sind die Zuleitungen zwischen Bürette und Vorratsflasche aus zwei Glasrohren hergestellt. Diese sind durch ein Stück Kautschukschlauch verbunden, das selbst von einem mit Quecksilber gefüllten zweiten Rohr umgeben ist (c in Fig.3.), um Sauerstoffdiffusion durch den Kautschuk zu verunmöglichen. Der Stopfen der Vorratsflasche ist in den Hals versenkt und mit Quecksilber bedeckt (a in Fig.3.); in gleicher Weise ist die Verbindungsstelle Rohr - Bürette durch Quecksilber abgedichtet (b in Fig.3.). Es ist notwendig, dass die Bürettenausflussrohre kapillar sind. Dadurch wird verhindert, dass beim Erwärmen infolge Ausdehnung Titrierflüssigkeit ausfliesst.

Das Gaseinleitungsrohr (e in Fig.1.) reicht mit der eng ausgezogenen und schräg abgeschliffenen Spitze bis an die tiefste Stelle des Gefässes. Es kann mit Benützung eines Dreiweghahns auch zur Entleerung des Titriergefässes dienen.

Das Gasableitungsrohr ist durch einen Hahn verschliessbar.

In die zentrale Bohrung des Kautschukstopfens ist ein KPG-Rührer eingesetzt (h in Fig.1.). Der untere Teil ist schraubenförmig und so schmal, dass er durch das Lager herausgezogen werden kann. Mit einem Tropfen Wasser als Schmiermittel wird ein gasdichter Abschluss erreicht. Der Antrieb erfolgt mit flexibler Welle durch einen seitlich montierten Elektromotor.

Als Indikatorelektrode dient ein blanker Platindraht. Es ist notwendig,die Elektrode auswechselbar zu konstruieren, da es sich in vielen Fällen empfiehlt, den Platindraht vor jeder Titration gut zu reinigen und auszuglühen. Die Elektrode wird mittelst Glasschliff eingesetzt, wobei der Rand des Mutterstückes unter die Quecksilberoberfläche taucht (Fig.4.).

Aus verschiedenen Versuchen ergab sich, dass ein ca. 6 cm langer und o,3 mm dicker Platindraht als Indikatorelektrode die besten Resultate liefert. Wählt man an Stelle eines Platindrahtes ein Platinblech, so erfolgt die Potentialeinstellung nur langsam. Einen gleichen Effekt liefert eine

kleine,ca. o,5 cm lange Elektrode. Als Indikatorelektrode muss blankes, gut gereinigtes Platin verwendet werden; platiniertes Platin würde mit Chrom(II)salzen sofort Wasserstoff entwickeln. Ueber die katalytische Wirkung von Platin und andern Metallen wird später noch die Rede sein (siehe S.29). Es wurde versucht, an Stelle des Platindrahtes einen Tantaldraht als Elektrode zu benützen, was sich jedoch nicht bewährt hat. Die Elektrode lässt sich wohl zur Potentialmessung verwenden, wird aber nach einmaligem Ausglühen so spröde, dass sie durch das Schleifen am Rührer abbrechen kann.

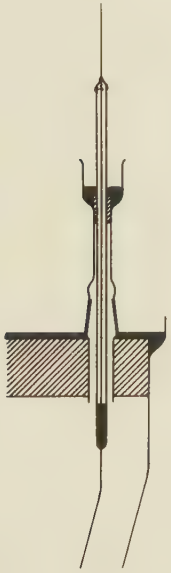

Fig. 4.

Die Platinelektrode wird vor jeder Titration entweder in konzentrierte Salpetersäure oder in heisse Chromschwefelsäure oder in 2o %ige Natronlauge und dann in konzentrierte

Salpetersäure getaucht, abgespült und in der Flamme ausgeglüht.

Als Vergleichselektrode kann man jede beliebige Elektrode mit konstantem Potential verwenden. Speziell wurden benützt:

$$Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \text{ fest} \,/\, HCl \quad 1o\ \%ig \text{ und}$$
$$Hg \,/\, Hg_2SO_4 \text{ fest} \,/\, H_2SO_4 \quad 2o\ \%ig.$$

Der Stromschlüssel (k in Fig.1.) ist beidseitig durch Glasfritten verschlossen und enthält 1o %ige Salzsäure oder 2o %-ige Schwefelsäure. Die Elektrolytlösung des Stromschlüssels wird durch Durchleiten von Kohlensäure sauerstoffrei gemacht. Es kann vorkommen, dass beim Titrieren in der Wärme Kohlensäureblasen auftreten. Damit die Verbindung zur Vergleichselektrode nicht unterbrochen wird, ist eine Kugel als Gasfalle aufgesetzt. Im Laufe der Zeit können Fremdionen in den Stromschlüssel eindiffundieren. Zur Reinigung lässt man frische Lösung durch den Tropftrichter einfliessen.

Der Einfüllstutzen (1 in Fig.1.) ist ein kurzes, weites Glasrohr mit durch Normalschliff aufsetzbarer Kappe, deren Rand unter die Quecksilberoberfläche taucht.

Zur Heizung des Titriergefässes dient ein konischer Heizkörper, der in 3-Stufen-Schaltung an das 22o V-Netz angeschlossen wird. Er wurde nach unsern Angaben von der Salvis A.-G. Luzern hergestellt. Die Wärmeübertragung auf das Titriergefäss erfolgt ausschliesslich durch Strahlung.

Als Vorratsflasche (Fig.3.) für die $CrCl_2$- resp. $CrSO_4$-Lösung dient je ein 5 l-Rundkolben. Sie sind mit je einem Wasserstoffentwicklungsgerät ($Zn + H_2SO_4$) verbunden unter Zwischenschaltung eines U-Rohrs, das zur Absorption von Sauerstoffspuren zu einem Drittel mit einer 2 %igen Leuko-Indigokarminlösung und arsenfreien Zinkdrehspänen gefüllt ist.

Zur potentiometrischen Titration kann man jedes beliebige Potentiometer verwenden. Die hier besprochenen Titrationen sind fast durchwegs mit einem Pehavi C von Hartmann & Braun ausgeführt worden.

Gasreinigungsanlage.

Ein sehr wichtiger Teil der Titrationsapparatur ist die

Anlage zur Gewinnung absolut sauerstoffreier Spülgase. Für Titrationen in saurer Lösung ist Kohlensäure sehr zweckmässig, für basisches und neutrales Milieu dient Stickstoff.

Die Kohlensäure wird einer Bombe entnommen. Da die zuerst entweichenden Anteile relativ reich an Sauerstoff sind, ist es zweckmässig, vorerst einige Kilogramme Kohlensäure abzublasen.

Zur Adsorption der Sauerstoffspuren ist Leuko-Indigokarmin sehr wirksam. Die Absorptionslösung wird hergestellt, indem man eine 2 %ige Indigokarminlösung so lange mit Zinkspänen schüttelt, bis die ursprünglich blaue Lösung gelb geworden ist. Man lässt absitzen und giesst die klare Lösung so rasch als möglich in die mit Zinkdrehspänen gefällten Absorptionsgefässe. Das Zink führt das durch Oxydation gebildete blaue Indigokarmin rasch wieder in die gelbe Leuko-Verbindung zurück.

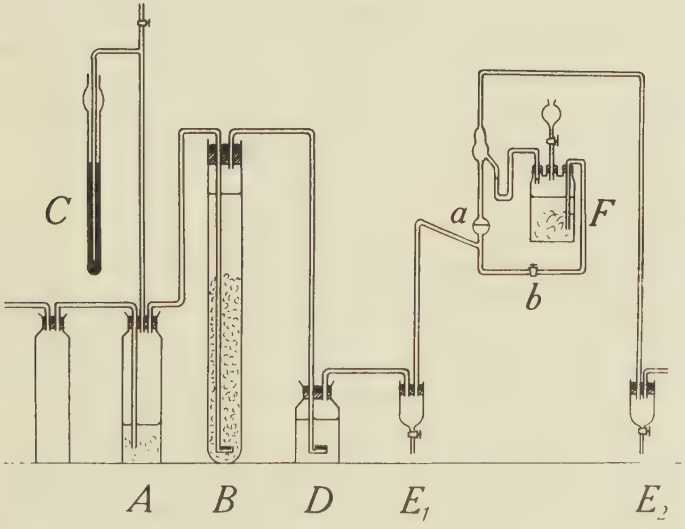

Fig.5.

Die Kohlensäure strömt durch eine leere Waschflasche, durch das Absorptionsgefäss A (Fig.5.), das wenig Leuko-Lösung enthält und ein Sicherheitsventil C trägt und gelangt in das Absorptionsrohr B von ca. 5o cm Höhe und 4 cm Durchmesser. Die Verteilung des Gasstromes in feinste Bläschen wird durch eine Glasfritte vollzogen. Zur Sicherheit wird noch ein zweites Absorptionsgefäss D mit Chrom(II)salz angeschlossen. Nach Passieren des Tropfenfängers E_1 gelangt das Gas in das Kontrollgefäss F, mit welchem die Sauerstoffabwesenheit mit grösster Empfindlichkeit festgestellt werden kann. Dieser Apparateteil ist nach Angaben von R. Flatt und W. Hess (46) konstruiert. Eine dreifach tubulierte Wulff'sche Flasche enthält eine 2 %ige Leuko-Indigokarminlösung, die durch zugefügte Zinkspäne dauernd in der reduzierten Form gehalten wird. Bei geöffnetem Hahn b lässt man die Kohlensäure durch die Kugel a von unten nach oben strömen. Dadurch zirkuliert die Leukolösung im Sinne F - b - a. Wenn in der Kugel a die Lösung rein gelb geworden ist, schliesst man den Hahn b, um in a eine kleine Menge Leuko-Lösung dauernd festzuhalten. Ist die Kohlensäure durch die Reinigungsanlage von jeder Spur Sauerstoff befreit, so wird selbst nach stundenlangem Durchströmen durch a keine Verfärbung nach grün oder blau erfolgen. Zur Regenerierung der Lösung in a ist es nur notwendig, unter Beibehaltung des Gasstromes den Hahn b zu öffnen.

Aus diesem Kontrollgefäss gelangt die Kohlensäure in den Tropfenfänger E_2 und von dort in das Titriergefäss. Auch in der Sauerstoffabsorptionsanlage sind die Kautschukstopfen wo nötig versenkt und mit Quecksilber überschichtet. Die in der Fig. 5. nicht gezeichneten Rohrverbindungen sind wie bei c in Fig.3. ebenfalls durch Quecksilber geschützt.

Die hier beschriebene Apparatur genügt zur Reinigung der Kohlensäure, nicht aber für den Stickstoff. Hierfür muss eine Vorreinigung vorgenommen werden. Sehr gute Resultate wurden mit einem Absorptionsrohr nach F.R. Meyer und G. Ronge (47) erzielt. In diesem wird fein verteiltes Kupfer mit kieselgur als Träger auf 2oo° C erhitzt. Unter diesen Bedingungen wird der Sauerstoff vom Kupfer sehr rasch aufgenommen. Das Gerät besteht aus einem 4 cm weiten, 75 cm

langen, senkrecht stehenden Glasrohr, das mit einem Nickelinwiderstandsdraht von 13 m Länge und o,2 mm Dicke spiralförmig umwickelt ist. Bei Anschluss an das 22o-V-Netz erhält man mit o,8 - o,9 Amp. die zur Reaktion notwendige Temperatur von ca. 2oo° C. Das obere Ende des Rohres ist mit einem mit festem Natriumhydroxyd gefüllten Trockenturm verbunden. Das untere Ende des Rohres ist, wie Fig. 6. zeigt, kugelförmig. Hier sammelt sich das bei der Regeneration entstehende Wasser. Als Absorptionsmittel dient eine Masse, die nach R.F. Meyer und G. Ronge (47) wie folgt hergestellt

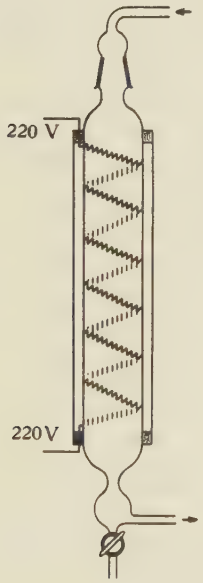

Fig.6.

wird:

"25o g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ werden in 2 l Wasser gelöst, 25o g Infusorienerde zugegeben und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 2oo g NaOH in 5oo cm^3 Wasser bei 6o° C gefällt. Nach ca. lo Minuten wird die Masse in lo l destilliertes Wasser gegossen, nach dem Absitzen des Niederschlages das

überstehende Wasser abgehebert und die Oxydmischung auf einer grossen Nutsche abgesaugt und gewaschen. Der nasse Kuchen wird mit einem Spatel auf mindestens 5 mm kleine Stücke zerkleinert und im Trockenschrank bei 15o - 18o° C vollständig getrocknet, bis die Stücke einen bräunlichen Schimmer haben. Dieses Material wird durch Sieben auf einem weitmaschigen Eisendrahtnetz von Staub befreit und in den Absorptionsturm eingefüllt. Durch den Turm wird Wasserstoff geleitet. Ist die Luft aus dem Rohr verdrängt, so wird der Widerstandsdraht geheizt. Die Substanz auf dem Kieselsäureträger zersetzt sich und nimmt schliesslich eine dunkelviolette Farbe an. Damit ist sie zur Verwendung bereit."

Die frisch reduzierte Masse reicht für einen mässigen Stickstoffstrom während 4o - 5o Stunden. Man erkennt übrigens an einer gelben Zone die Grenze zwischen Kupferoxyd und unverbrauchtem Metall. Bei der Regeneration ist darauf zu achten, dass nur mit einem langsamen Wasserstoffstrom (2 - 3 Blasen pro Sekunde) reduziert wird, da sonst eine Ueberhitzung erfolgen kann, wodurch die Aktivität der Absorptionsmasse leidet. In der beschriebenen Anordnung ist das Rohr 4o Minuten nach dem Einschalten des Stromes auf die gewünschte Temperatur gebracht.

III. Herstellung der Chrom(II)salzlösungen.

Zur Herstellung der Reduktionslösungen stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Moberg (48) und E. Péligot (49) erkannten als erste die Reduzierbarkeit von Chrom(III)salzen. In einer Arbeit, die die Darstellung verschiedener Chrom(II)-salze bezweckte, haben W. Traube und A. Goodson (5o) die Reduktion der Chrom(III)salze mit Zink in saurer Lösung vorgenommen. Ebenso verfahren Th. Buehrer und O.E. Schupp (22). Nach K. Someya (51) lassen sich Chrom(II)salze auch durch Reduktion mit Zinkamalgam herstellen. Da die Chrom-(III)salze schwerer rein erhältlich sind als die Chromate, ist es vorteilhafter, von diesen auszugehen. Von besonders hohem Reinheitsgrad ist Kaliumdichromat. Man findet in der Literatur viele Angaben, nach denen man aus Kaliumdichromat zuerst Chrom(III)salze herstellt und diese dann mit Zink zu Chrom(II)verbindungen reduziert. Vor allem seien die Arbeiten von E. Zintl und Mitarbeitern, sowie von Brintzinger und Mitarbeitern genannt. Eine Lösung, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnete, erhielten W. M. Thornton und J.F. Sadusk (27) durch Reduktion einer schwefelsauren Dichromatlösung in einer Säule mit amalgamiertem Zink.

Das Chrom(II)acetat ist in Wasser schwer löslich. Viele Autoren (24), (26), (28), (3o), (31), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39) haben deshalb vorgeschlagen, aus der Chrom(II)salzlösung durch Acetatzusatz das rote Chrom(II)-acetat auszufällen, dann unter Wasserstoffatmosphäre zu filtrieren und auszuwaschen und hierauf mit der betreffenden Mineralsäure zu lösen. Zur Herstellung der Chrom(II)-sulfat- oder-chloridlösung für die Massanalyse verwendeten die Genannten dieses Verfahren.

Bekanntlich ist das Acetat-Ion ein energischer Komplexbildner. Es ist deshalb zu erwarten, dass bei chromometrischen Titrationen Störungen auftreten können, wenn man, statt wie üblich in stark saurer Lösung, in schwach saurem neutralem oder alkalischem Milieu titrieren will. Aus diesem Grund

wurde für die vorliegende Arbeit das Acetatverfahren nicht benützt. Vorerst wurde eine durch Zink reduzierte Lösung direkt zur Titration verwendet. Es bestand aber das Bedürfnis, über zinkfreie Lösungen zu verfügen, die man nach den Vorschlägen von W. Traube und A. Goodson (50), W. Traube, E. Burmeister und R. Stahn (52), A. Asmanow (53) und F. Foerster (54) durch elektrolytische Reduktion von Chrom(III)sulfat- resp. -chlorid leicht erhalten kann.

Der für diese Zwecke konstruierte Elektrolyseapparat (Fig.7.) besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen:

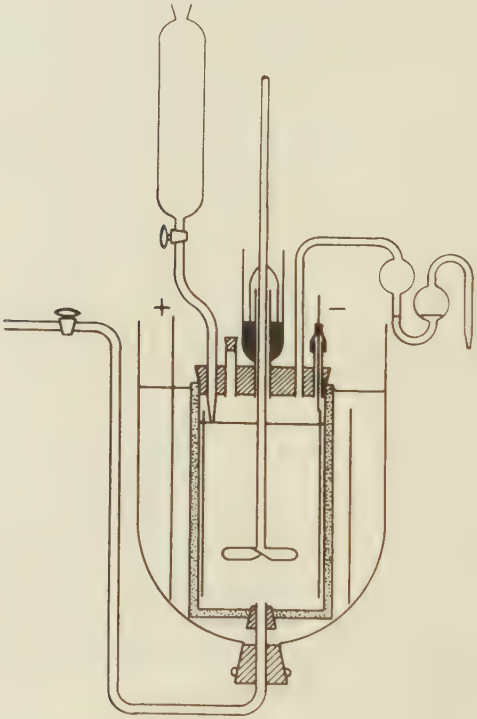

Fig.7.

1. ein Tonzylinder (ca. 3oo cm^3 Inhalt) mit unten eingesetztem Ablaufrohr,
2. eine Bleikathode mit 23o cm^2 Oberfläche und 2 mm Wandstärke,
3. eine Anode aus Bleiblech (für die Herstellung von $CrSO_4$), bezw. aus 8 Kohlestäben (für die Herstellung von $CrCl_2$),
4. ein Rührer mit Quecksilberverschluss,
5. ein Anodengefäss aus Glas.

Die Kathode wird nach der Vorschrift von J. Tafel (55) wie folgt vorbehandelt:

Man elektrolysiert während 15 Minuten in 2o %iger Schwefelsäure mit einer Stromstärke von 2 Amp. pro 1oo cm^2, wobei die zu formierende Elektrode als Anode dient. Als Kathode ist ein weiterer Bleizylinder verwendet. Dann wird während 5 Minuten durch Umpolen reduzierend eingewirkt und anschliessend 15 Minuten in der anfänglichen Schaltung oxydiert. Die so formierte schokoladebraune Bleiplatte wird mit Wasser abgespült, in siedendes Wasser gestellt und getrocknet.

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von
5 Liter o,1-m. Chrom(II)sulfat.

8o g reinstes Kaliumdichromat werden mit 4oo g Wasser gelöst. Man gibt 3o g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und reduziert durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Dann wird unter Durchleiten von Luft eingedampft, bis der Geruch des Schwefeldioxyds vollständig verschwunden ist. Das gänzliche Austreiben des Schwefeldioxyds ist unbedingt notwendig, da sonst bei der elektrolytischen Reduktion Schwefelwasserstoff entsteht. Man verdünnt auf 5oo cm^3 und bringt diese Lösung in den Tonzylinder. Das verwendete Elektrolysegefäss fasst 3oo cm^3; deshalb wird die Lösung in 2 Portionen à 25o cm^3 verarbeitet. Als Anodenflüssigkeit dient 2-n. Schwefelsäure. Man elektrolysiert mit 16 Volt und o,o2 Amp. pro cm^2 Kathodenfläche und kontrolliert von Zeit zu Zeit durch Titration einer Probe das Fortschreiten der Reduktion. Die Analyse wird so durchgeführt, dass man 5 cm^3 der Lösung in überschüssiges Kaliumpermanganat fliessen lässt und den

Permanganatüberschuss jodometrisch ermittelt. Die Reduktion dauert ca. 5 Stunden. Die Kathodenlösung wird nun durch das untere Abzugrohr des Elektrolysegefässes und den seitlichen Hahn der Bürette in die mit Stickstoff gefüllte Vorratsflasche gesaugt; dann verdünnt man mit 4,5 l Wasser und mischt durch, indem man längere Zeit sauerstofffreien Stickstoff durchleitet.

Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel für den Verlauf der Reduktion in schwefelsaurer Lösung.

Zeit in Minuten	V	Amp.	$KMnO_4$ pro 5 cm^3	% Cr red.
o	16	4,6	-	o
3o	16	4,6	13,37	28
6o	16	4,6	23,o6	49
9o	16	4,6	3o,6o	65
12o	16	4,6	36,33	77
15o	16	4,6	4o,oo	85
18o	16	4,6	42,34	9o
21o	16	4,6	44,7o	95
24o	16	4,6	45,64	97
27o	16	4,6	46,13	98

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 5 Liter o,1-m. Chrom(II)chloridlösung.

Die o,1-m. Chrom(II)chloridlösung gewinnt man in analoger Weise, indem man 8o g Kaliumdichromat mit 4oo cm^3 konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs erwärmt, dann mit o,5-n. Salzsäure auf 5oo cm^3 verdünnt und in 2 Portionen mit 8 V und 4,6 Amp. (o,o2 Amp. pro cm^2)elektrolysiert . Es sei bemerkt, dass die elektrolytische Reduktion zu Chrom(II)chlorid bedeutend rascher erfolgt als für die Gewinnung von Chrom(II)sulfat. Die Elektrolyse dauert in diesem Falle ca. 3 Stunden; dabei dient als Anodenflüssigkeit 2-n. Salzsäure. Die Anode besteht in diesem Fall aus 8 Kohlestäben.

IV. Arbeitsvorschrift für die chromometrische Titration.

Es ist notwendig, die zu analysierenden Lösungen vor der Titration von Sauerstoff zu befreien. Hierzu stehen folgende Methoden zur Verfügung:

1. Die Lösung kann unter Durchleiten von Kohlendioxyd oder Stickstoff während einiger Minuten ausgekocht werden.

2. E. Zintl und G. Rienäcker (24) benützen ein Verfahren der Vorreduktion. Die zu analysierende Lösung wird im Titriergefäss mit wenig Chrom(II)lösung versetzt. Dadurch wird in erster Linie der Sauerstoff verbraucht. Man oxydiert nun potentiometrisch mit Kaliumbromat bis zum Auftreten eines Ueberschusses des Reagenzes. Bei der anschliessenden Reduktion mit Chrom(II)salzen wird zuerst das überschüssige Bromat zurücktitriert. Es erfolgt ein deutlicher Potentialsprung, und von diesem Moment an beginnt die eigentliche Analyse.

   Diese Methode ist nur anwendbar, wenn der zu titrierende Stoff durch das Bromat wieder in seinen ursprünglichen Oxydationsgrad zurückgeführt werden kann. Sie kann daher beispielsweise bei der chromometrischen Bestimmung von Stoffen wie Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat und Kaliumbromat nicht in Betracht fallen.

3. Es wurde festgestellt, dass es durchaus genügt, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur 5 - 1o Minuten Kohlendioxyd oder Stickstoff durch die zu analysierende Lösung leitet.

Für die Ausfüh ung der Titration wird im allgemeinen wie folgt verfahren:

Beim Arbeiten mit Kohlensäure lässt man vorerst die Luft in A (Fig.5.) durch den Hahn des Sicherheitsrohrs C entweichen. Nach ca. 15 - 2o Minuten wird die blaue Lösung in A grün bis gelbgrün. Dann schliesst man diesen seitlichen Hahn und lässt jetzt die Kohlensäure durch die ganze Reinigungsanlage und durch das Titriergefäss strömen. Bei geöffnetem Hahn b im Kontrollgefäss F wird die Lösung in a durch Zirkulation stets erneuert. Sobald die im Kontrollgefäss

zirkulierende Flüssigkeit gelb geworden ist, schliesst man den Hahn b. Ist die Kohlensäure sauerstoffrei, so wird die Lösung in der Kugel a dauernd gelb bleiben. Nach ca. lo Minuten ist die Luft im Titrationsgefäss vollständig verdrängt, und die Titration kann ohne weiteres durchgeführt werden.

Bei Verwendung von Stickstoff wird das Absorptionsrohr von Meyer und Ronge durch Einschalten des elektrischen Stromes in ca. 1/2 Stunde auf die zur Reaktion notwendige Temperatur gebracht.

Nitrate werden durch Chrom(II)salze angegriffen.Sie dürfen deshalb nicht zugegen sein.

Fig. 2. Apparatur zur chromometrischen Titration

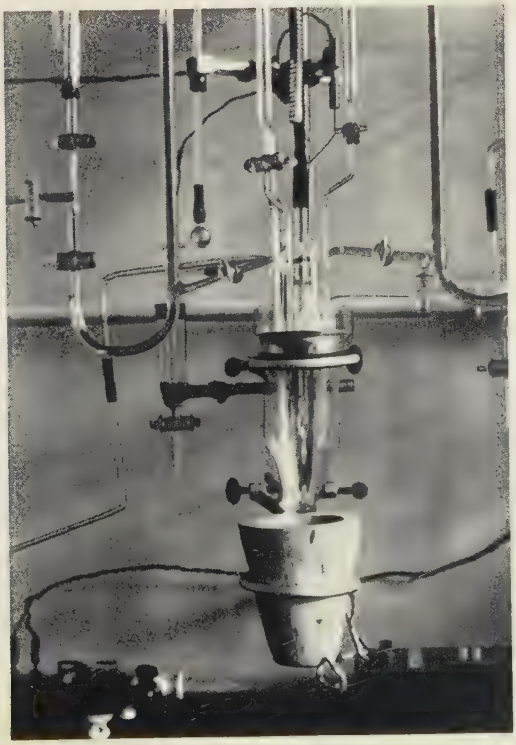

Fig. 2a
Titrationsgefäß

V. Titerbestimmung der Chrom(II)salzlösungen.

Zur Titerbestimmung dieses sehr starken Reduktionsmittels kann im Prinzip jedes Oxydationsmittel verwendet werden, und deshalb sind auch verschiedene Oxydationslösungen vorgeschlagen worden. O. Diemroth und F. Frister (23) stellen die Chrom(II)chloridlösung mit Eisen(III)chlorid ein und verwenden Kaliumrodanid als Indikator. Th. Buehrer und O.E. Schupp (22) schlagen Kaliumdichromat als Ursubstanz vor. W.R. Crowell und H.L. Baumbach (25) verwendeten ausser Kaliumdichromat auch Kaliumferricyanid. E. Zintl und Mitarbeiter und H. Brintzinger und Mitarbeiter bestimmen die Faktoren der Chrom(II)salzlösungen mit einer nach F. Foerster (54) (S.4o8) eingestellten Kupfersulfatlösung und erzielten damit sehr gute Erfolge.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren gewählt, das sich an die Methode von E. Zintl und G. Rienäcker (24) anlehnt.

Die Titerstellung wird wie folgt ausgeführt:

25 cm^3 o,1-m. Kupfer(II)sulfat werden mit 25 cm^3 gesättigter Kaliumchloridlösung und 25 cm^3 2o %iger Salzsäure versetzt und nach Austreiben des Sauerstoffs mit Chrom(II)chlorid oder -sulfat potentiometrisch titriert. Die verwendete Kupfer(II)sulfatlösung wird durch Auflösen der berechneten Menge analysenreinen Kupfersulfats hergestellt. Man kontrolliert den Gehalt einerseits volumetrisch mit Jodid und Thiosulfat nach bekannter Methode, anderseits gravimetrisch nach G. Rivot (57) als CuCNS (vgl. hierzu W.D. Treadwell (56)) und elektrolytisch nach F. Foerster (58). Die Titration wird im Gegensatz zur Methode von E. Zintl und G. Rienäcker (24) bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Sie liefert ebenso genaue Resultate wie die Titration in heisser Lösung. Die Potentialkurve zeigt einen grossen und sehr steilen Potentialsprung im Aequivalenzpunkt der Reaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cr^{\cdot\cdot} + Cl' \longrightarrow CuCl + Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

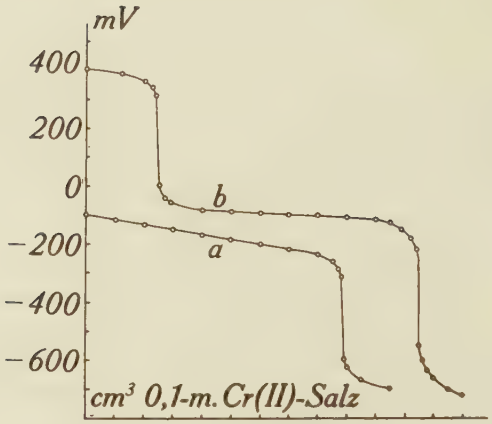

Fig.8.

Fig. 8 zeigt den Verlauf der Potentialkurve.

Im Beispiel a wurde der Sauerstoff nach der Methode 3 ausgetrieben. Für den Versuch b wurde das Verfahren der Vorreduktion nach E. Zintl und G. Rienäcker benützt. In Uebereinstimmung mit den beiden genannten Autoren wurde festgestellt, dass sich Kupfer(II)salze in salzsaurer Lösung nicht mit guten Ergebnissen bis zum Metall reduzieren lassen und dass für die Faktorbestimmung die Titration nur bis zur Kupfer(I)stufe erfolgen kann.

VI. Beständigkeit der Chrom(II)salzlösungen.

Ueber die Beständigkeit der Chrom(II)salze sind von verschiedenen Autoren eingehende Untersuchungen ausgeführt worden. Die Beobachtungen gehen in vielen Punkten wesentlich auseinander, und man erhält beim Studium dieser Arbeiten kein klares Bild über die Stabilität von Chrom(II)-salzlösungen. Man erkennt immerhin, dass gewisse Substanzen katalytisch die Wasserstoffentwicklung gemäss der Reaktion

$$2\ Cr^{\cdot\cdot} + 2\ H^{\cdot} \qquad 2\ Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$$

beeinflussen. Zu erwähnen sind die Arbeiten von R. Peters (6o), T. Döring (61), K. Jablczynski (63), W. Traube, E. Burmeister und R. Stahn (52), A. Asmanow (65). Sonderbar ist die öfters zitierte Feststellung, dass saure Lösungen weniger beständig waren als neutrale (5o), (59), (61), (64).

Nach Angaben der Literatur sind katalytisch wirksam: Platin glatt und platiniert, Gold, Palladium, Kupfer, Arsensulfid und Antimonsulfid, Kieselsäure. Nach A. Asmanow (65) sollen auch $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen katalytisch beschleunigen. Da wiederholt stabile saure Lösungen erhalten wurden, (24), (27), (33), (52), (61), (63), muss man annehmen, dass in den unstabilen sauren Lösungen wirksame Katalysatoren vorhanden waren und dass in reinen sauren Lösungen die Selbstzersetzung der Chrom(II)salze kaum erfolgt. Der Grad der katalytischen Wirkung der erwähnten Fremdstoffe ist sehr verschieden und scheint auch säureabhängig zu sein. Sehr rasch reagieren Palladium und platiniertes Platin. Das Kupfer wirkt nach übereinstimmenden Beobachtungen von E. Zintl und H. Brintzinger nur sehr langsam, so dass man ohne Bedenken Kupfer (II)salze zur Titerstellung verwenden kann.

Eigene Versuche erstrecken sich auf die katalytische Wirkung von Platin und Tantal über viele Monate und über die Stabilität reiner Titrierlösungen.

Zur Prüfung der ersten Frage wurden folgende Versuche angesetzt:

Ein Glasrohr von der Form einer 3o cm^3 Pipette wird im obern Teil in eine lange Spitze ausgezogen. Es wird mit

Kohlendioxyd gefüllt, dann taucht man die untere Spitze in ca. o,1-m. Chrom(II)sulfat und saugt die Kohlensäure ab, wodurch das Chrom(II)sulfat in das Rohr bis in die kapillare Spitze steigt. Man schmilzt unmittelbar über der Flüssigkeit zu und lässt das Rohr unter Quecksilberverschluss stehen. Der im Laufe der Zeit durch Selbstzersetzung gebildete Wasserstoff wird im obern Teil dieser Pipette gemessen. In einigen derartigen Rohren waren Platin und Tantal eingeführt.

Rohr Nr. 1: ohne Metall.
Rohr Nr. 2: ein Platinblech o,8 cm breit und 4 cm lang mit glatter Oberfläche.
Rohr Nr. 3: ein Platinblech o,8 cm breit und 4 cm lang mit rauher Oberfläche.
Rohr Nr. 4: ein Platindraht o,3 mm dick und 1o cm lang, spiralförmig aufgewickelt mit glatter Oberfläche.
Rohr Nr. 5: ein Platinblech o,8 cm breit und 4 cm lang, platiniert.
Rohr Nr. 6: ein Tantalblech 1 cm breit und 4 cm lang mit glatter Oberfläche.

Die Tabelle Nr. 1 orientiert über die Ergebnisse.

Tabelle Nr. 1.

Tage	Std.	Min.	cm^3 entwickelter Wasserstoff in Rohr Nr.					
			1	2	3	4	5	6
-	-	o	o	o	o	o	o	o
-	-	5	o	o	o	o	19	o
-	-	1o	o	o	o	o	2o	o
-	-	2o	o	o	o	o	24	o
-	-	6o	o	o	o	o	26	o
-	14	-	o	ca.o,o4	1,2	o	-	o
-	16	-	o	o,7	1,9	o	-	o
1	-	-	o	3,o	3,7	ca.o,o5	-	o
22	-	-	o	7	14	o,3	-	o
29o	-	-	ca.o,o2	1o	-	o,5	-	o,5
5o3	-	-	ca.o,1	15	-	1	-	2,5

Die in den Kolonnen 1 - 6 angegebenen Zahlen bedeuten die Kubikzentimeter entwickelten Wasserstoffs. Die Zahlen erheben keinen Anspruch auf sehr grosse Genauigkeit und lassen sich nur im beschränktem Masse miteinander vergleichen, da die eingeschlossenen Mengen $CrSO_4$ zu Beginn um einige cm^3 verschieden waren. Es lässt sich aber aus den Versuchen ohne weiteres der Schluss ziehen, dass unter absolutem Sauerstoffausschluss aufbewahrte Lösungen von Chrom(II)sulfat über sehr lange Zeit haltbar sein können. Im weitern geht daraus hervor, dass Chrom(II)salz-Lösungen im Kontakt mit einem Platindraht ihren Titer bei einer Titration nicht ändern, selbst wenn diese Stunden oder gar Tage dauern sollte, natürlich unter der Voraussetzung, dass der Luftsauerstoff fern gehalten wird.
Die Versuchsreihe bestätigt, dass die Ausbildung der Oberfläche des Katalysators auf seine Wirkung einen wesentlichen Einfluss ausübt. Platiniertes Platin zersetzt Chrom(II)salzlösungen sofort.

Die Versuche mit Tantal wurden deshalb angestellt, weil geprüft werden sollte, ob sich Tantal an Stelle von Platin als Indikatorelektrode eignet. Wie schon erwähnt, musste auf Tantal verzichtet werden, obschon seine katalytische Wirkung kleiner ist als die des Platins.

Die zweite Versuchsreihe bezog sich auf die Feststellung der Titeränderungen von Chrom(II)salzlösungen. In einem Falle wurde beispielsweise bei einer aus Kaliumdichromat und Zink hergestellten Lösung von o,1-m. Chrom(II)sulfat zu Beginn ein Faktor von $1{,}608_5$ bestimmt. Nach 15o Tagen war der Faktor auf $1{,}583_2$ gesunken. Das entspricht einer täglichen Abnahme von o,ooo2 oder o,o13 %. Da diese Lösung nicht über das von E. Zintl und G. Rienäcker (24) angegebene Acetatverfahren gereinigt war, enthielt sie erhebliche Mengen Zinksulfat.

Die elektrolytisch dargestellten Lösungen von Chrom(II)sulfat sind wesentlich beständiger wie aus Tabelle Nr. 2 ersichtlich ist.

Tabelle Nr. 2.

Tage	Faktor
o	$1,322_8$
4	$1,322_7$
19	$1,322_o$
64	$1,32o_o$
95	$1,318_7$
13o	$1,317_o$
158	$1,315_8$

Es ergibt sich daraus eine tägliche Gehaltsabnahme von $3,3 \cdot 1o^{-5}$ Einheiten pro Tag.

Wie aus Versuchen verschiedener Autoren hervorgeht, sind die Chrom(II)chloridlösungen etwas weniger beständig. Dieses Ergebnis kann durch Tabelle Nr. 3 bestätigt werden.

Tabelle Nr. 3.

Tage	Faktor
o	$o,969_1$
11	$o,964_2$
6o	$o,958_3$
12o	$o,927_8$

Die tägliche Abnahme beträgt somit o,ooo3.

Aus diesen Versuchen erkennt man, dass die Chrom(II)salzlösungen zu Reduktionstitrationen durchaus geeignet sind.

VII. Anwendungen.

1. Die potentiometrische Titration von Eisen.

Das Problem der potentiometrischen Titration der Eisen(III)-salze mit Chrom(II)salzen ist von verschiedenen Autoren behandelt worden. Es seien hier Arbeiten von Th.F. Buehrer und O.E. Schupp (22), E. Zintl (66), E. Zintl und F. Schloffer (26) und W. Thornton und F. Sadusk (27) genannt. Das Redoxpotential Fe^{++} / Fe^{+++} beträgt + o,77 V. Es ist daher zu erwarten, dass die Reduktion mit Chrom(II)salzen ohne Schwierigkeiten erfolgt. Die Titration kann sowohl in salzsaurer, wie auch in schwefelsaurer Lösung ausgeführt werden und verläuft nach folgender Gleichung:

$$Fe^{+++} + Cr^{++} = Fe^{++} + Cr^{+++}.$$

Der nach der vollständigen Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) auftretende Potentialsprung ist sehr gross und unabhängig von der Konzentration der Salz- oder Schwefelsäure, wenn diese in den Grenzen von 2 bis ca. 3o % gehalten wird. Wählt man die Konzentration der Säure kleiner als 2 %, so wird der Potentialsprung verflacht. E. Zintl und F. Schloffer (26) geben an, dass die Reduktion, resp. die Potentialeinstellung in schwefelsaurer Lösung nicht momentan verläuft. Demgegenüber wurde festgestellt, dass die Reduktion in salz- oder schwefelsaurer Lösung auch bei Zimmertemperatur so rasch verläuft, dass sofort nach der Zugabe des Chrom(II)salzes das Potential abgelesen werden kann. Man kann somit auf den von E. Zintl und F. Schloffer empfohlenen Zusatz von Wismutchlorid verzichten. Das Wismutchlorid hat eine katalytische Wirkung, indem das Wismutsalz durch das Reduktionsmittel momentan zum Metall reduziert wird. Die Umsetzung von Wismutmetall mit Eisen(III) verläuft dann wiederum sehr rasch.

Das Resultat dieser Titration kann anschliessend durch oxydimetrisches Titrieren mit Kaliumpermanganat kontrolliert werden und wenn nötig können beide Operationen mit der gleichen Lösung beliebig oft wiederholt werden. Dieses "Hin- und Her-Titrieren" erweist sich sehr oft als sehr vorteilhaft.

Im vorliegenden Fall kann man beispielsweise in einer

Lösung, die Fe(II) und Fe(III) enthält, zuerst das Fe(III) mit Chrom(II)salz bestimmen und dann mit Kaliumpermanganat das Gesamteisen ermitteln. Ebenso gut kann man zuerst oxydimetrisch das Fe(II) titrieren und dann durch Titration mit Chrom(II)salz das Gesamteisen erfassen.

Die folgende Tabelle gibt einige Beispiele zum Beweis der Genauigkeit der beschriebenen Methode. Die verwendeten Eisen(III)chlorid- und Eisen(III)sulfatlösungen wurden gravimetrisch durch Fällen als Hydroxyd und volumetrisch durch Reduktion im Cadmiumreduktor und Titration mit Kaliumpermanganat eingestellt. Bei der Ausführung der Titration wurden jeweils Sulfatlösungen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Chrom(II)sulfat titriert. Analog wurden Chloridlösungen mit Salzsäure versetzt, und anschliessend wird die Reduktion mit Chrom(II)chlorid vorgenommen. Für die Titration spielt es aber keine Rolle, wenn in der Lösung Sulfat und Chlorid gleichzeitig anwesend sind. Die auftretenden Potentialsprünge werden durch diese Ionen nicht beeinflusst.

Tabelle Nr. 4.

verbrauchte cm^3		g Eisen	
o,1-m.$CrCl_2$	o,1-m.$CrSO_4$	gefunden	berechnet
4,51		$o,o25_2$	$o,o25_3$
	4,53	$o,o25_3$	$o,o25_3$
17,82		$o,o99_5$	$o,o99_6$
	17,83	$o,o99_6$	$o,o99_6$
26,54		$o,148_2$	$o,148_1$
	26,49	$o,147_0$	$o,148_1$

Titrationsbeispiel:

Ansatz : 1o cm^3 Fe(III)sulfat
2o cm^3 2o %ige Schwefelsäure
2o cm^3 Wasser

Temperatur 2o° C. Faktor der o,1-m.$CrSO_4$-Lösung : 1,21o ;
Vergleichselektrode Hg/ Hg_2SO_4 / H_2SO_4 2o %ig.

cm^3 $CrSO_4$	mV	cm^3 $CrSO_4$	mV
o	25	8,9	114
1	+ 15	9	122
2	- 5	9,1	136
3	17	9,2	172
4	29	9,23	196
5	38	→ 9,26	425
6	5o	9,3o	66o
7	63	9,35	7oo
8	81	9,4	732
8,5	94	9,5	75o
8,8	11o	1o	78o

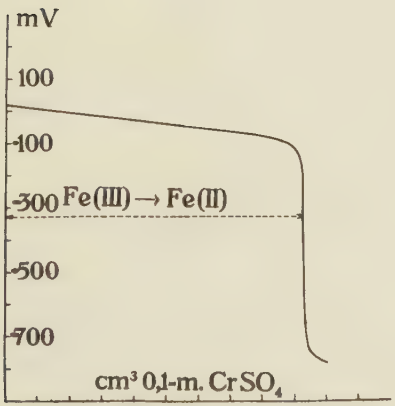

Fig.9.

Titration von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $CrSO_4$.

Aequivalenzpunkt: 9,25 cm^3 $CrSO_4$ entsprechend o,o625 g Fe. Dieses Resultat ist mit der gravimetrischen Eisenbestimmung identisch.

In weinsaurer Lösung ist der auftretende Potentialsprung ebenso scharf, und die erhaltenen Resultate sind ebenso genau.

Die Titration lässt sich auch in phosphorsaurer Lösung ausführen. Dagegen gelingt es nicht, in phosphatgepufferter Lösung zu titrieren. Die Potentialkurve zeigt keinen Sprung. Glüht man im Verlaufe der Titration die Indikatorelektrode aus, so wird für kurze Zeit das richtige Potential angezeigt. Nach einigen Sekunden jedoch spricht die Elektrode nicht mehr an.

2. Die potentiometrische Bestimmung des Kupfers.

Die chromometrische Titration einer salzsauren Kupfer(II)-lösung wird von vielen Autoren zur Titerbestimmung benützt

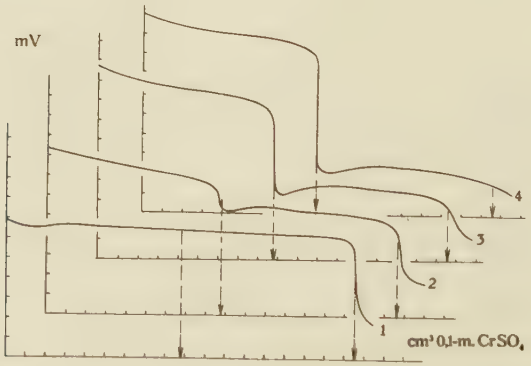

Fig.1o.

Titration von $CuSO_4$ mit $CrSO_4$

1. in 1-n. H_2SO_4
2. in 1-n. H_2SO_4 + o,o1-n. HCl
3. in 1-n. H_2SO_4 + 1-n. HCl
4. in 2-n. HCl + 2-n. KCl

(siehe S.27). Dabei tritt ein sehr guter Potentialsprung nach der quantitativen Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) ein. Bei weiterem Zusatz des Reduktionsmittels wird Cu(I) zu Cu-Metall reduziert. Das Ende dieser Reaktion ist aber durch keinen scharfen Potentialsprung angezeigt (siehe Kurve 4 in Fig.1o.). Führt man dagegen die Titration nach E. Zintl und Ph. Zaimis in schwefelsaurer Lösung aus, so führt die Reduktion des Cu(II)salzes direkt zu Metall. Das Ende der Reduktion wird durch einen guten Potentialsprung angezeigt (siehe Kurve 1 in Fig. 1o.). Mit zunehmender Chloridkonzentration wird der Sprung immer schlechter. Dafür tritt aber mehr und mehr der Sprung zur Cu(I)stufe hervor (Kurven 2 und 3 in Fig.1o).

3. Die potentiometrische Titration von Silber.

Das Normalpotential des Silbers von + o,8o V lässt vermuten, dass die reduktometrische Titration mit Chrom(II)salzen möglich ist. Nach E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38) soll diese Titration gute Resultate liefern.

Versetzt man eine schwefelsaure Silbersulfatlösung mit Chrom(II)sulfat, so wird momentan Silbermetall ausgeschieden gemäss der Reaktionsgleichung:

$$Ag^{\cdot} + Cr^{\cdot\cdot} = Ag + Cr^{\cdot\cdot\cdot}.$$

In der untenstehenden Tabelle sind einige Resultate wiedergegeben, die aus Titrationen nach folgendem Ansatz erhalten wurden:

Die zu titrierende Silbersulfatlösung wird mit 2o - 4o cm^3 2o %iger Schwefelsäure versetzt und bei 8o° C mit Chrom(II)-sulfat titriert.

Wie aus der Tabelle Nr.5 ersichtlich ist, sind sämtliche erhaltenen Resultate um 1 - 2 % zu hoch. E. Brennecke (45) und B.B. Knapp und I.H. Walton (67) führen diese Differenzen auf eine katalytische Zersetzung der Chrom(II)salze durch Silber zurück.

E. Zintl und Mitarbeiter geben an, dass die Titration von Silber mit Chrom(II)chlorid auch zur Bestimmung von

Tabelle Nr. 5.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$	g Silber gefunden	berechnet
7,68	$o,082_9$	$o,082_1$
12,68	$o,136_8$	$o,134_9$
15,1o	$o,162_9$	$o,161_1$

Silberchlorid angewendet werden kann, wenn dafür gesorgt wird, dass die Konzentration des gelösten Silberchlorids genügend gross wird. Man erreicht dies durch Zugabe von Kaliumchlorid und Erwärmen auf 9o - loo° C.

Da die Silberbestimmung in schwefelsaurer Lösung ohnehin nicht sehr genau ist, wurde diese Methode der Silberchloridanalyse nicht näher untersucht. E. Zintl und G. Rienäcker (24), E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer (38) bestimmten auf diesem Wege Silber in Anwesenheit von Metallen wie Gold, Kupfer, Quecksilber, Blei, Zinn und Arsen.

4. Die potentiometrische Bestimmung von Chrom.

Die chromometrische Bestimmung von Chromat liefert sehr gute Resultate. Sie ist deshalb von W.M. Thornton und J.F. Sadusk, sowie von W.R. Crowell und H. Baumbach zur

Tabelle Nr. 6.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$	g Chrom gefunden	berechnet
2o,15	$o,034_9$	$o,035_o$
1o,o7	$o,o17_5$	$o,o17_5$
5,o5	$o,oo8_7$	$o,oo8_8$

Titerbestimmung der Chrom(II)salze benützt worden (27) und (25). Andere Autoren (E. Zintl und Mitarbeiter) lehnen die Bestimmung des Titers mit Kaliumdichromat ab, obschon sie selbst für die Chrombestimmung gute Resultate erhalten haben.

Nach der quantitativen Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) tritt ein sehr grosser und steiler Potentialsprung auf. Die Titration wird in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Dabei spielt es keine Rolle, ob man in kalter oder heisser Lösung titriert.

5. Die potentiometrische Titration von Titan.

Die für die Technik wichtige chromometrische Titanbestimmung ist schon von mehreren Autoren eingehend behandelt worden. So titrierten H. Brintzinger und B.Rost (43) in schwefelsaurer Lösung mit Ammonsulfatzusatz. H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34) führen die Analyse in salzsaurer Lösung aus.

Die für die unten beschriebenen Versuche verwendete Titan(IV)-sulfatlösung wurde wie folgt hergestellt:

100 g Titandioxydgel werden mit 150 cm^3 Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und hierauf langsam unter gutem Umrühren mit 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird in einer Pyrexschale unter dauerndem Rühren erwärmt. Bei ca. 130 - 140 ^{o} C tritt allmählich Auflösung ein. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt: Der Gehalt dieser schwefelsauren Lösung wird gravimetrisch durch Fällen mit Ammoniak als Titan(IV)oxyd bestimmt.

Es wurde ferner eine Titan(IV)chloridlösung benützt. Diese wird durch Ausfällen aus der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak und Auflösen des reinen Hydroxyds in Salzsäure hergestellt. Der Gehalt wird gravimetrisch nach dem gleichen Verfahren bestimmt.

Zur Analyse der Titan(IV)sulfatlösung wird diese mit 20 - 30 cm^3 20 %iger Schwefelsäure versetzt und im Kohlendioxyd-

strom auf 80 - 90° C erwärmt. Der bei der Titration auftretende Potentialsprung nach dem quantitativen Uebergang von Titan(IV) in Titan(III) ist klein, aber analytisch sehr gut auswertbar. Die Reduktion führt nur bis zur Titan(III)stufe. Das Normalpotential $Ti^{\cdots} / Ti^{\cdots\cdot}$ liegt bei - 0,04 V (Landolt-Börnstein II. Eg. Bd. Ziff. 192 p s.S. 2941). Die Titrationen wurden ohne Ammonsulfatzusatz durchgeführt und gaben, wie die folgende Tabelle zeigt, gute Resultate.

Tabelle Nr. 6.

verbrauchte cm^3 0,1-m. $CrSO_4$	g Titan gefunden	berechnet
6,93	$0,033_2$	$0,033_1$
13,85	$0,066_3$	$0,066_2$
20,28	$0,097_1$	$0,097_2$

Die Analyse in salzsaurer Lösung führt ebenfalls zur Titan(III)-stufe. Der auftretende Potentialsprung ist etwas grösser als in schwefelsaurem Milieu. Es ist aber, wie H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34) bemerkten, darauf zu achten, dass die Titration nicht zu rasch ausgeführt wird und dass namentlich vor dem Potentialsprung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes gewartet wird.

Tabelle Nr. 7.

verbrauchte cm^3 0,1-m. $CrCl_2$	g Titan gefunden	berechnet
6,91	$0,033_1$	$0,033_1$
20,29	$0,097_3$	$0,097_2$
20,35	$0,097_5$	$0,097_2$

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 25 cm^3 Ti(IV)chloridlösung
20 cm^3 HCl 10 %
Temperatur 90° C. Faktor der 0,1-m. $CrCl_2$-Lösung : $1,034_5$
Vergleichselektrode Hg / Hg_2Cl_2 / 10 %ig HCl

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
0	236	6,63	0
2	183	6,66	26
4	147	6,70	94
5	115	6,75	103
6	86	6,8	115
6,4	51	6,9	120
6,5	38	7	124
6,6	22		

Einem Verbrauch von 6,68 cm^3 $CrCl_2$ entsprechen $0,033_1$ g Ti.
Der gravimetrisch ermittelte Gehalt beträgt $0,033_1$ g Ti.

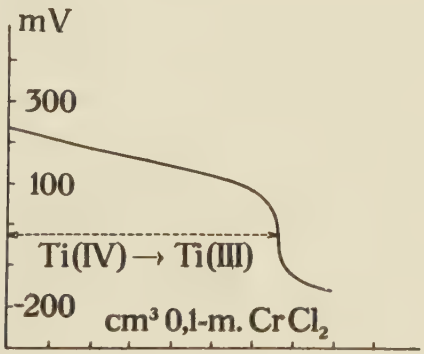

Fig.11.

Titration von $TiCl_4$ mit $CrCl_2$

Nach H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34) wird die Titanbestimmung durch eine Reihe von Schwermetallionen nicht beeinflusst. Es wird später gezeigt, dass es möglich ist, Ti neben Fe, V, Mo, oder Cu zu bestimmen. Es gelingt aber beispielsweise nicht, Ti neben W chromometrisch zu erfassen, da die beiden massgebenden Redoxpotentiale zu nahe beieinander liegen.

6. Die potentiometrische Titration von Vanadium.

Die potentiometrische Titration von Vanadium wurde von E. Zintl und Ph. Zaimis (3o) und E. Zintl und F. Schloffer(26)

Tabelle Nr. 8.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ bis V(IV)	verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ bis V(III)	g Vanadium gefunden	g Vanadium berechnet
4,89		$o,o24_9$	$o,o24_9$
	9,76	$o,o24_9$	$o,o24_9$
9,75		$o,o49_7$	$o,o49_8$
	19,49	$o,o49_6$	$o,o49_8$

Tabelle Nr. 9.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ bis V(IV)	verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ bis V(III)	g Vanadium gefunden	g Vanadium berechnet
3,56		$o,o18_1$	$o,o18_1$
	7,1o	$o,o18_1$	$o,o18_1$
7,11		$o,o36_2$	$o,o36_2$
	14,27	$o,o36_4$	$o,o36_2$

beschrieben. Schwefelsaure und salzsaure Vanadatlösungen werden durch Chrom(II)salze vorerst zu Vanadium(IV)salzen und dann zu Vanadium(III)salzen reduziert. Auf Grund des Normalpotentials $V^{\bullet\bullet} / V^{\bullet\bullet\bullet}$ von - o,2 Volt sollte man erwarten, dass mit Chrom(II)salzen auch die Vanadium(II)stufe erhalten werden kann. Diese Stufe scheint aber bisher nicht erreicht worden zu sein.

Beim Titrieren von Vanadium(V)salzen erfolgt im Aequivalenzpunkt der Reaktion

$$V^{V} + Cr^{II} \longrightarrow V^{IV} + Cr^{III}$$

ein grosser Potentialsprung. Setzt man die Zugabe von Chrom(II)salz fort, so verläuft die Reduktion bei $2o^{o}$ C nur noch langsam. Es empfiehlt sich deshalb, die Titration bei 8o - $9o^{o}$ C auszuführen, bei welcher Temperatur die Reaktion mit annehmbarer Geschwindigkeit verläuft. Dabei werden die Vanadium(IV)salze nach der Gleichung

$$V^{IV} + Cr^{II} \longrightarrow V^{III} + Cr^{III}$$

reduziert. Der Aequivalenzpunkt dieser Reaktion wird wiederum durch einen guten Potentialsprung angezeigt. Bei der Titration in salzsaurer Lösung soll die Konzentration der Salzsäure 5 % nicht übersteigen, da sonst in der heissen Lösung deutlich Chlor entwickelt wird. In ca. 2o %iger Salzsäure kann die Reaktion

$$2\ VO_4''' + 12\ H^{\bullet} + 2\ Cl' = 2\ VO^{\bullet\bullet} + 6\ H_2O + Cl_2$$

sogar quantitativ durchgeführt werden. E. Campagne (68) benützt dieses Verfahren zur Vanadiumbestimmung.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniumvanadat
2o cm^3 HCl 1o %ig
3o cm^3 H_2O

Temperatur 7o°C. Faktor der o,1-m.$CrCl_2$-Lösung: $o,965_9$
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4 2o %ig

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 Cr Cl_2	mV
o	382	5,o5	+17o	9,9	362
1	366	→ 5,o7	-11o	1o,o	358
3	335	5,1o	166	1o,1o	358
4,5	28o	5,2o	2o7	→ 1o,13	628
4,8	264	6	235	1o,17	68o
4,9	252	8	328	1o,2o	7o2
5,oo	216	9,5	349	11,o	756
5,o3	2oo	9,8	357		

verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ zur Reduktion bis V(IV) = 5,o6
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ zur Reduktion bis V(III)=1o,12
entsprechend $o,o24_9$ g V (Theorie : $o,o24_9$ g V).

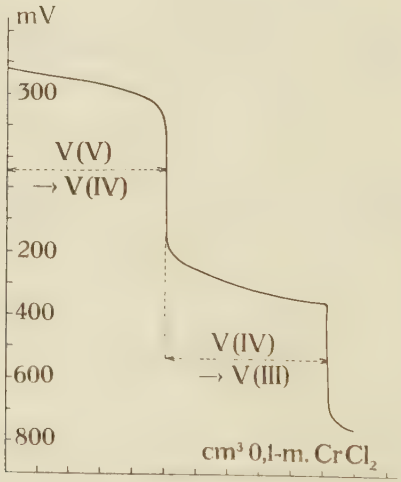

Fig. 12.
Titration von Vanadat mit $CrCl_2$.

Die Tabellen Nr. 8 und 9 geben einige Resultate für die Vanadiumtitrationen. Dabei wurde wiederum so verfahren, dass salzsaure Lösungen mit Chrom(II)chlorid, schwefelsaure Lösungen mit Chrom(II)sulfat titriert wurden.

Die zur Titration verwendeten Vanadatlösungen wurden durch Auflösen von durch Umkristallisation gereinigtem Ammoniumvanadat hergestellt. Der Vanadiumgehalt wurde gravimetrisch durch Glühen und Wägen als Vanadiumpentoxyd, ferner durch Fällung als Quecksilber(I)vanadat und Glühen zu V_2O_5 bestimmt.

7. Die potentiometrische Titration von Molybdän.

Da die gravimetrischen Bestimmungen von Molybdän alle recht kompliziert und zeitraubend sind, ging das Bestreben dahin, eine einfache und rasch ausführbare Titration zu finden. H. Brintzinger und F. Oschatz (31) geben eine reduktometrische Methode zur Molybdäntitration mit Chrom(II)salzen an. Die Bestimmung lässt sich sowohl in schwefelsaurer, wie auch in salzsaurer Lösung durchführen, führt aber nicht zu den gleichen Reduktionsprodukten.

a. Titration in salzsaurer Lösung.

Die zu titrierende Lösung wird mit Salzsäure bis zur Konzentration von 3-n. bis 7-n. angesäuert. H. Brintzinger und F. Oschatz empfehlen, die Lösung bei 90° C mit Kaliumchlorid zu sättigen. Wie die untenstehende Potentialkurve zeigt, fällt das Potential bei Beginn der Titration relativ schnell ab. Trotzdem tritt nach dem quantitativen Ablauf der Reaktion

$$Mo^{\overline{VI}} + Cr^{\overline{II}} \longrightarrow Mo^{\overline{V}} + Cr^{\overline{III}}$$

ein erster scharfer Potentialsprung auf. Setzt man den Chrom(II)chloridzusatz fort, so sinkt das Potential nur wenig, bis alles Mo(V) zu Mo(III) reduziert ist. Die quantitative Reduktion ist wiederum durch einen gut ausgeprägten Potentialsprung gekennzeichnet. Die Potentialkurven zeigen keine Andeutung einer Molybdän(IV)stufe. Nach eigenen Versuchen

ist der Zusatz von Kaliumchlorid nicht erforderlich, da kein Unterschied in der Genauigkeit und in der Raschheit der Potentialeinstellung festgestellt werden konnte.

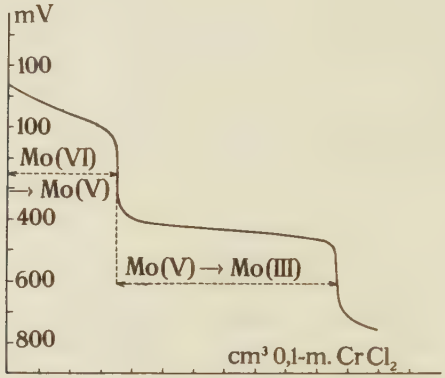

Fig.13.

Titration von Molybdat mit $CrCl_2$.

Tabelle Nr.1o.

verbrauchte cm^3 0,1-m. $CrCl_2$ bis Mo(V)	verbrauchte cm^3 0,1-m. $CrCl_2$ bis Mo(III)	g Molybdän gefunden	g Molybdän berechnet
3,43		$0,032_9$	$0,033_0$
	1o,29	$0,032_9$	$0,033_0$
3,45		$0,033_1$	$0,033_0$
	1o,35	$0,033_1$	$0,033_0$
6,86		$0,065_9$	$0,066_0$
	2o,63	$0,066_0$	$0,066_0$

Die Tabelle Nr.1o gibt einen Auszug aus den ausgeführten Bestimmungen und veranschaulicht die Genauigkeit der angegebenen Methode. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass

der Verbrauch der Chrom(II)chloridlösung von Beginn der Titration bis zum ersten Potentialsprung genau halb so gross ist, wie derjenige vom ersten bis zum zweiten Potentialsprung. Die erhaltenen Resultate stimmen unter sich und mit dem theoretischen Wert gut überein.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniummolybdat
6o cm^3 Salzsäure (d = 1,12)
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m.$CrCl_2$-Lösung : $o,965_4$
Vergleichselektrode: Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
o	+ 65	6	424
1	- 15	8	444
2	55	9	454
3	1o2	1o	47o
3,2	112	1o,3	478
3,3	13o	1o,4	48o
3,4	15o	1o,5	485
3,5	185	1o,6	49o
3,53	214	1o,63	495
→ 3,56	31o	1o,66	51o
3,59	34o	→ 1o,68	6o5
3,7	37o	1o,7	652
3,8	38o	1o,8	688
4	39o	11	716
5	412	12	76o

Verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ bis zur Reduktion zu Mo(V) : 3,55
entsprechend $o,o32_9$ g Mo.
Verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ bis zur Reduktion zu Mo(III) : 1o,67
entsprechend $o,o32_9$ g Mo.
Auf gravimetrischem Wege wurde ein Gehalt von $o,o33_o$ ermittelt.

Die zu den Versuchen verwendeten Lösungen wurden hergestellt durch Auflösen von umkristallisiertem Ammoniummolybdat, und deren Gehalt wurde durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Glühen des erhaltenen Molybdänsulfids zu Molybdäntrioxyd bestimmt.

b. Titration in schwefelsaurer Lösung.

H. Brintzinger und B. Rost (41) untersuchten die Titration in schwefelsaurer Lösung und erhielten dabei gute Resultate.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung von Ammoniummolybdat mit Chrom(II)sulfat bei 90° C, so wird Molybdän(VI) in guter Reaktionsgeschwindigkeit zu Molybdän(V) reduziert. Die Konzentration der Schwefelsäure kann, wie sich aus zahlreichen Versuchen ergab, in den Grenzen von 0,5 - 2,0-n.varieren, ohne dass der nach der quantitativen Reduktion zu Molybdän(V) auftretende scharfe Potentialsprung irgendwie beeinflusst wird. Setzt man die Zugabe von Chrom(II)sulfat fort, so ist kein Potentialsprung mehr zu erkennen. Die Reduktion verläuft sehr langsam weiter. Wie bei der Titration in salzsaurer Lösung kann auch hier die Molybdän(IV)stufe nicht erkannt werden.

Tabelle Nr.11

verbrauchte cm^3 0,1-m. $CrSO_4$	g Molybdän gefunden	g Molybdän berechnet
1,82	$0,017_4$	$0,017_5$
7,30	$0,070_0$	$0,070_0$
16,98	$0,163_0$	$0,163_4$

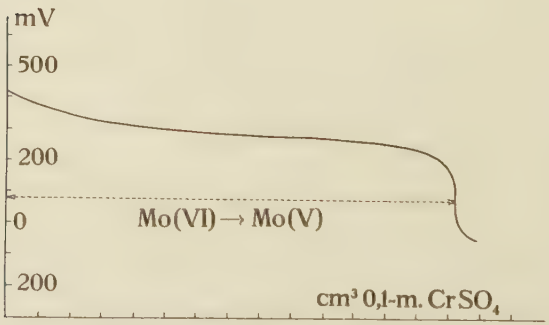

Fig.14.

Titration von Molybdat mit $CrSO_4$

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniummolybdatlösung
3o cm^3 H_2SO_4 2o %ig
2o cm^3 H_2O

Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m.$CrSO_4$-Lösung : $1,197_6$.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

cm^3 $CrSO_4$	mV	cm^3 $CrSO_4$	mV
o	422	14	182
5	298	14,1	162
8	281	14,2	148
1o	268	→ 14,22	42
12	25o	14,26	25
13	231	14,3	+ 8
13,5	216	14,4	- 5
		14,5	3o

Verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ bis zur Reduktion zu Mo(V) : 14,21; das entspricht einem Gehalt an Mo von $o,163_o$. Der tatsächliche Gehalt betrug $o,163_4$ g Mo.

8. Die potentiometrische Titration von Wolfram.

Die Literatur gibt verschiedene Methoden zur massanalytischen Bestimmung des Wolframs. Die Reduktions-Oxydationsmethoden beruhen alle darauf, dass die Wolframatlösung mit einem Reduktionsmittel zur 5-, 4- oder 3-wertigen Stufe reduziert wird. So reduzieren beispielsweise E. Knecht und E. Hibbert (69) in stark salzsaurer Lösung mit Zink und titrieren das gebildete Wolfram(IV)chlorid mit Eisen(III)salzen. Da die Wolfram(V)lösungen tief blau gefärbt sind, kann man das Verschwinden der blauen Farbe zur Endpunktbestimmung verwenden. Die gleiche Titration kann auch mit Kaliumrhodanid als Indikator ausgeführt werden. Verzichtet man auf Kaliumrhodanid als Indikator, so kann man nach Erreichen des Aequivalenzpunktes das nun in der Lösung vorhandene Eisen(II) mit Kaliumpermanganat titrieren. Die Methode erlaubt also auch Eisen neben Wolfram zu bestimmen. Die ursprünglich vorhandene

Eisenmenge ergibt sich aus der Differenz zwischen dem permanganometrisch gefundenen Gesamteisengehalt und der zur Titration zugesetzten Eisen(III)salzmenge. O. Freih und O. von den Pfordten (7o) reduzieren ebenfalls mit Zink in stark salzsaurer Lösung und bestimmen das gebildete Wolfram(IV)chlorid mit Kaliumpermanganat. In analoger Weise verfährt E. Kuklin (71). Er verwendet die Methode von Freih und van den Pfordten, setzt aber der zu titrierenden Lösung Schwefelsäure und Phosphorsäure zu und verhindert dadurch, dass die bei der Oxydation entstehende Wolframsäure ausfällt. G. Dotreppe (72) arbeitet mit einem ähnlichen Verfahren. O. van den Pfordten stellt in der Beurteilung dieser Methoden fest, dass die Reduktion schwer verläuft und dass durch Zink nur sehr kleine Einwagen Wolfram reduziert werden können, wodurch der prozentuale Fehler gross wird. Analog urteilt Herting (73).

Eine bessere volumetrische Bestimmung hat K. Someya (74) angegeben. Der Verfasser reduziert die Wolframsäure in stark salzsaurer Lösung mit Blei-, Cadmium- oder Zinkamalgam. Das Wolfram wird so in den 3-wertigen Zustand übergeführt. Verwendet man anstelle dieser Amalgame Wismutamalgam, so wird nach Someya die Wolframsäure nur in die 5-wertige Stufe übergeführt. Nach Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie (78) soll die Reduktion mit Wismutamalgam die besten Resultate ergeben. K. Someya titriert die reduzierte Lösung mit Kaliumpermanganat zurück, wobei der Uebergang blau - farblos als Endpunkt der Titration angenommen wird. Anstelle von Kaliumpermanganat kann nach einer spätern Mitteilung von K. Someya (75) auch Kupfer(II)-sulfat verwendet werden, wenn die Reduktion vorher mit Wismutamalgam ausgeführt wurde.

Verschiedene Autoren versuchten, die Wolframsäure elektrolytisch zu reduzieren. So berichten O. Collenberg und J. Backer (76) in einer Arbeit über die elektrolytische Reduktion zu Wolfram(V) und Wolfram(III). Aus neuester Zeit liegt eine Arbeit von W.D. Treadwell und R. Rieriker(77) über die massanalytische Bestimmung des Wolframs vor.

Nach ihrem Verfahren wird die Wolframsäure elektrolytisch zu Wolfram(V) reduziert und anschliessend mit Permanganat titriert.

Es gibt eine Anzahl massanalytischer Methoden zur Bestimmung des Wolframs, die auf Fällung von Wolframsäure beruhen. F. Hundeshagen (79) löst die gefällte Wolframsäure in NaOH und titriert unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit Schwefelsäure zurück. Ueber die Genauigkeit dieser Methode sind die Ansichten der Autoren geteilt. Nach O. Herting (8o) kann man eine Suspension von Wolframsäure in der Hitze direkt mit Natronlauge titrieren. Zur quantitativen Fällung der Wolframsäure benützt V.K. Kantschew (81) Benzidin. Der Niederschlag wird mit Natronlauge und Phenolphtalein bei 6o - loo° C titriert.

J.B. Ekeley und G.D. Kendall (82) lösen die gefällte Wolframsäure in wässeriger Aethylaminlösung von bekanntem Gehalt und titrieren den nicht gebundenen Ueberschuss mit Oxalsäure zurück. Ein weiteres, von G. Fiorentino (83) ausgearbeitetes Verfahren besteht darin, dass die heisse Wolframatlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Neutralisieren mit Ammoniak mit einem Ueberschuss von eingestellter essigsaurer Bleiacetatlösung versetzt wird. Anschliessend titriert man den Bleiüberschuss mit Ammoniummolybdat unter Verwendung von Tannin als Indikator zurück.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden findet sich bei R.B. Moore (84) in Gmelin's Handbuch (78) und bei R. Weihrich (85).

Verschiedene Autoren haben festgestellt, dass sich Wolframsäure auch durch Lösungen starker Reduktionsmittel reduzieren lässt. So berichtet A. Monnier (86), dass Titan-(III)chlorid Wolfram(VI) zu reduzieren vermag.

Da die Chrom(II)salze stärkere Reduktionsmittel sind als Titan(III)chlorid, war zu vermuten, dass es gelingen müsste, Wolframsäure durch Titration mit Chrom(II)salzen direkt zu bestimmen.

Ueber das Redox-Potential W^{V} / W^{VI} findet man in der Literatur keine präzisen Angaben. Eine durch elektrolytische Reduktion einer alkoholischen salzsauren Lösung von WCl_6 erhaltene WCl_5-Lösung zeigte nach W. Reutner (87) ein Potential von + o,26o V. Den gleichen Wert geben O. Collenberg und A. Guthe an (88). Die zur Potentialmessung verwendete Lösung wurde durch partielle Reduktion von Kaliumwolframat in konzentrierter Salzsäure an einer Platinelektrode hergestellt. Der Wert von + o,26o V gilt für 18° C und für eine Gesamtkonzentration von o,143 g-Atom im Liter, wobei je die Hälfte als $M(WO_2Cl_3)$ und $M_2(WOCl_5)$ vorlag. Für eine Lösung, die nur $M_2(WOCl_5)$ enthält, wurdevon den gleichen Verfassern der Wert von + o,o55 V gemessen. Dabei weicht allerdings die gefundene Kurve für die Abhängigkeit des Potentials vom Konzentrationsverhältnis W^{V} / W^{VI} stark von der theoretisch zu erwartenden Kurve ab. Als potentialbestimmender Vorgang wird die Reaktion

$$WO_2^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} - F \rightarrow WO^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O$$

angenommen und das Potential durch die folgende Formel wiedergegeben:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + o{,}o577 \lg \frac{[WO_2^{\cdot\cdot}][H^{\cdot}]^2}{[WO^{\cdot\cdot\cdot}]}$$

Es ist bekannt, dass Wolframatlösungen beim Versetzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure Wolframsäurehydrat abscheiden. Darin liegt eine bedeutende Schwierigkeit für die massanalytische Bestimmung des Wolframs. Eine verhältnismässig konzentrierte Lösung von Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure erhielt O.Olsson (89) nach folgendem Verfahren: Eine heisse konzentrierte Lösung von 15 g Kaliumkarbonat wird allmählich mit 25 g Wolframsäure als Kaliumwolframat in Lösung geht. Die erhaltene Lösung wird auf 5o cm^3 verdünnt. Man gibt innerhalb weniger Minuten ca. 7 cm^3 dieser Kaliumwolframatlösung in loo cm^3 kochende konzentrierte Salzsäure und gewinnt so eine klare, stark salzsaure Wolfram(VI)lösung. Beim längeren Kochen dieser Lösung beginnt das gelbe, in Salzsäure unlösliche Wolframsäuremonohydrat auszufallen.

Nach O. Collenberg und A. Guthe (88) entsteht beim Ansäuern einer Wolframatlösung zuerst das weisse Dihydrat ($WO_3 \cdot 2\ H_2O$), das sich in das sehr schwer lösliche gelbe Monohydrat ($WO_3 \cdot H_2O$) umwandelt. Es gelingt, durch rasche Zugabe von starker Salzsäure das weisse Dihydrat zu lösen, ohne dass das Monohydrat gebildet wird. In dieser salzsauren Lösung darf man die Existenz eines Oxychlorids annehmen.

Nach eigenen Versuchen gelingt es in einfachster Weise, eine stark salzsaure Lösung zu erhalten, wenn man eine Ammoniumwolframatlösung mit einem grossen Ueberschuss konzentrierter Salzsäure in einem Guss zusammenbringt. Die anfänglich weisse Trübung von Wolframsäuredihydrat verschwindet sofort und restlos, wenn für genügend rasche Vermischung der Lösungen gesorgt wird. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Salzsäure zur Wolframatlösung oder umgekehrt die Wolframatlösung zur Salzsäure gegeben wird. Die so hergestellten Lösungen zeigen auch nach tagelangem Stehen keinen Bodensatz und lassen sich ohne besondere Vorsichtsmassnahmen längere Zeit auf 9o -loo° C halten.

Anders liegen die Verhältnisse beim Versetzen einer Wolframatlösung mit Schwefelsäure. Nach eigenen Feststellungen entsteht in der klaren Wolframatlösung bei Schwefelsäurezugabe während mehreren Stunden überhaupt keine Fällung, was für bestimmte Trennungen von grösster Bedeutung ist. Dagegen darf diese Lösung unter keinen Umständen erwärmt werden, denn sonst beginnt sofort die Ausfällung von gelbem Wolframsäuremonohydrat. Fügt man zur schwefelsauren Lösung noch etwas Phosphorsäure, so ist die Lösung hitzebeständig, und es fällt auch beim Erwärmen auf 9o - loo° C keine Wolframsäure mehr aus. Diese Tatsache wird bei später zu beschreibenden Titrationen von Wolfram neben andern Metallen ausgenützt. Von R.F. Bernhardi - Grisson (9o) und A. Rosenheim und R.F. Bernhardi - Grisson (91) werden als fällungsverhindernde Reagentien noch Essigsäure, Weinsäure und Zitronensäure genannt. Von diesen Komplexbildnern eignet sich aber nur Essigsäure; in einzelnen Fällen wurde versucht, Weinsäure zu verwenden.

Gravimetrische Bestimmung des Wolframgehaltes der verwendeten Lösungen:

Natrium- und Ammoniumwolframat, die zur Herstellung der Lösungen dienten, wurden zweimal umkristallisiert. Die verfügbaren Ausgangsmaterialien waren von solcher Qualität, dass die komplizierten Reinigungsverfahren nach H. Rose (92) oder C. Friedheim und R. Meyer (93) oder H. Debray (94) oder Péchard (95)überflüssig waren. Die gravimetrische Bestimmung erfolgt nach dem auf J.J. Berzelius (96) zurückgehenden Verfahren. Die vom Chemikerausschuss des Vereins deutscher Eisenhüttenleute (97) angegebene Vorschrift lautet wie folgt: Die mit Salpetersäure und Ammoniak genau neutralisierte Lösung wird heiss mit 25 cm^3 Quecksilber(I)nitratlösung (2oo g Quecksilber(I)-nitrat + 2o cm^3 Salpetersäure (d = 1,2) im Liter) gefällt und tropfenweise mit Ammoniak versetzt,bis der Niederschlag dauernd grau gefärbt ist. Das ausfallende Merkurowolframat wird nach dem Absetzen filtriert und mit heissem quecksilber(I)nitrathaltigem Wasser ausgewaschen und geglüht. Der Niederschlag wird als Wolframtrioxyd gewogen. (vergleiche hierzu R.B. Moore (84) S. 129).

Arbeitsvorschrift für die Titration des Wolframats mit $CrCl_2$:

Zur Titration wird die Ammoniumwolframatlösung mit einem grossen Ueberschuss an konzentrierter Salzsäure (d = 1,19) versetzt. Enthält die Lösung beispielsweise in 1o cm^3 5o - 7o mg Wolfram, so ist ein Zusatz von 4o - 5o cm^3konzentrierter Salzsäure notwendig, um den anfänglich ausfallenden Niederschlag von Wolframsäuredihydrat wieder in Lösung zu bringen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Salzsäure möglichst in einem Guss zugegeben wird, da sonst das instabile weisse $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ in das gelbe stabile $WO_3 \cdot H_2O$ übergeht, das dann in Salzsäure nicht mehr löslich ist. Des weitern darf die Salzsäure nicht in die heisse Wolframatlösung gegeben werden, denn die Umwandlung in die stabilere Form geht naturgemäss bei höherer Temperatur schneller vor sich. Es ist zweckmässig,das Mischen vor dem Einfüllen in die Titrationsapparatur in einem Becherglas vorzunehmen.

Die Reduktion durch Chrom(II)chlorid verläuft in heisser Lösung, d.h. bei 7o - 9o° C mit hinreichender Geschwindigkeit. Die zu analysierende Lösung wird im Titriergefäss unter Durchleiten von Kohlensäure auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Potentialkurve fällt zu Beginn, ähnlich wie bei der Molybdäntitration, ziemlich steil ab und verflacht sich dann. Nach der quantitativen Reduktion von W(VI) zu W(V) tritt ein kleiner, aber scharfer Potentialsprung auf. Nach Ueberschreiten des Aequivalenzpunktes ist es nicht mehr möglich, eine genaue Potentialmessung durchzuführen. Die Nadel schwankt dauernd hin und her. Dieses Pendeln beginnt mit dem ersten Tropfen Chrom(II)-chloridüberschuss und kann sehr wohl zur Endpunktbestimmung verwertet werden. Diese Erscheinung hat ihren Grund in einer schwachen Blasenentwicklung an der blanken Indikatorelektrode. Gibt man weiter Chrom(II)chloridlösung zu, so wird die Blasenentwicklung deutlich sichtbar. Es ist nicht entschieden, ob es sich hier um eine Reduktion zu Wolfram(III) handelt, das nach Angaben nach O. Collenberg und K. Sandved (98) an blankem Platin Wasserstoff entwickeln soll. Zweifellos ist aber diese Erscheinung dem Wolfram zuzuschreiben, denn bei allen andern Titrationen wurde nie beobachtet, dass nach dem Ueberschreiten des Aequivalenzpunktes ein ähnlicher Effekt auftritt.

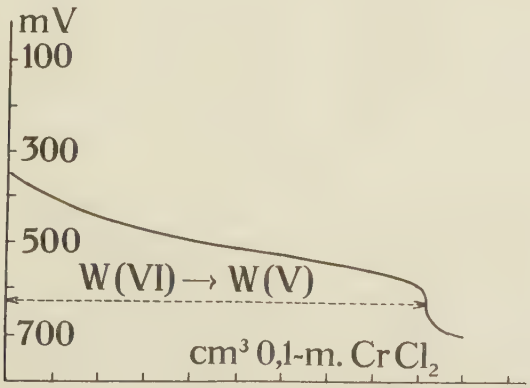

Fig.15

Titration von Wolframat mit $CrCl_2$.

Tabelle Nr. 12.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrCl_2$	g Wolfram gefunden	berechnet
4,56	$o,o8o_4$	$o,o8o_2$
4,55	$o,o8o_2$	$o,o8o_2$
9,11	$o,16o_6$	$o,16o_4$
9,12	$o,16o_8$	$o,16o_4$
9,13	$o,161_o$	$o,16o_4$

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniumwolframatlösung
5o cm^3 Salzsäure (d = 1,19)
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m.$CrCl_2$-Lösung : $o,958_1$;
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV	
o	2o5	9,c5	595	
1	4o6	9,1o	6oo	
2	444	→ 9,12	625	unruhig
3	47o	9,15	635	
4	489	9,2	65o	
5	513	9,3	664	
6	524	9,4	674	
7	545	9,5	68o	
8	562	9,7	692	
9	593	1o	7oo	

Von 9,12 cm^3 $CrCl_2$ an ist das Potential infolge der erwähnten Schwankungen nicht mehr ablesbar. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte.

Verbrauchte cm^3 $CrCl_2$: 9,11 entsprechend $o,16o_6$ g W.
Die gravimetrische Bestimmung ergab $o,16o_4$ g W.

Die Reduktion kann nur bis zur Wolfram(V)stufe analytisch ausgewertet werden. Beim Weitertitrieren treten keine Potentialsprünge auch nur andeutungsweise auf.

Schon bei Beginn der Titration wird die Lösung durch das gebildete W(V) und das Cr(III) blaugrün. Bei stärkerer Acidität ist die Farbe braungrün. In Tabelle Nr. 12 sind einige Beispiele der in grosser Zahl ausgeführten Titrationen.

Versuche zur Titration in schwefelsaurer Lösung hatten keinen Erfolg, da es nicht möglich war, eine in der Hitze beständige schwefelsaure Lösung von Wolframsäure zu erhalten. Versucht man die Titration trotzdem auszuführen, so wird die gefällte Wolframsäure blau, ohne dass vollständige Lösung eintritt.

Versuche zur Bestimmung der Wolframsäure in phosphorsaurer Lösung: Es ist bekannt, dass Phosphorsäure die Ausfällung des Wolframsäuremonohydrats verhindert. Es wurde deshalb versucht, die Titration in salzsaurem Milieu in dem Sinn abzuändern, dass der zu titrierenden Lösung Phosphorsäure zugesetzt wird, um die Konzentration der Salzsäure herabsetzen zu können. Eine nur schwach salzsaure Lösung würde sich zur Titration von Gemischen sehr gut eignen. Diese Versuche hatten keinen Erfolg, denn die kleinste Menge Phosphorsäure verhindert die quantitative Bestimmung des Wolframs mit Chrom(II)salzen. Die Titration führt zu einer tief blauen Lösung, und es tritt kein Potentialsprung auf.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Zusatz von Weinsäure. In reiner weinsaurer Lösung verläuft die Reduktion äusserst langsam und ist analytisch nicht verwertbar. Man kann sich aber der Weinsäure bedienen,um in stark salzsaurer Lösung Wolfram zu titrieren. Da in diesem Fall die Wolframsäure nicht ausfällt, besteht die Möglichkeit ,mit der Salzsäurekonzentration etwas herabzugehen.

9. Die potentiometrische Titration von Uran.

Die quantitative Bestimmung des Urans mit Chrom(II)salzen ist bis heute von keinen Autoren veröffentlicht worden. Dagegen existiert eine Titration mit Titan(III)sulfat von H.D. Newton und J.L. Hughes (99). Das Uran(VI)salz wird mit überschüssigem Titan(III)sulfat versetzt und der Ueberschuss mit Wismutoxyd vernichtet. Dabei verändert sich die

durch die Reduktion entstandene Uran(IV)stufe nicht und kann mit Kaliumpermanganat titriert werden. Nach G.W. Chlopin und L. Kaufmann (1oo) werden Uran(VI)salze in siedender schwach saurer Lösung mit Titan(III)sulfat zu Uran(IV) titriert. Als Indikator wird Neublau verwendet.

O. Tomiček (1o2) titriert Uran(VI)lösungen mit Titan(III)-sulfat bei 55 - 65° C in 2%iger Salzsäure bei Gegenwart von Na-K-Tartrat und erhält gute Resultate.

Abgesehen von diesen beiden Methoden wird sonst durchwegs das Uran in die III- oder IV- wertige Stufe übergeführt und dann durch Oxydationsmittel z.B. Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt.

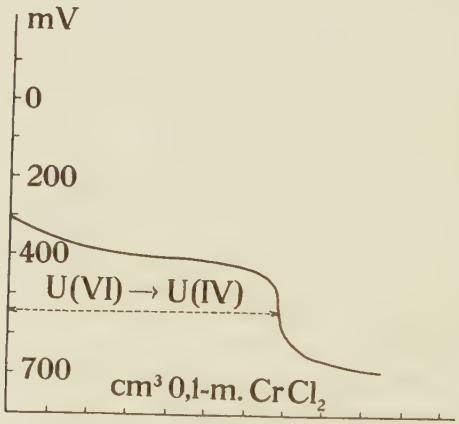

Fig.16.
Titration von Uranylacetat mit $CrCl_2$.

Nach eigenen Versuchen führt die Titration mit Chrom(II)-salzen sowohl in salzsaurer, wie auch in schwefelsaurer Lösung nur zur Uran(IV)stufe. Die Titration wird am besten in heisser Lösung vorgenommen. Die Konzentration der Schwefelsäure kann 1-n. - 6-n. betragen, ohne dass der Potentialsprung beeinflusst wird. Die Analyse in salzsaurer Lösung erfolgt in 2-n. - 6-n. Salzsäure. Der dabei auftretende

Potentialsprung ist grösser und schärfer als in schwefelsaurer Lösung. Die Zugabe von Seignettesalz, wie sie O. Tomiček für die Titration mit Titan(III)chlorid vorgeschlagen hat, verbessert den Potentialsprung nicht. Dagegen erhält man beim Zusatz einer Spur Eisen(II)salz die schnellere Potentialeinstellung.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Uranylacetatlösung
4o cm^3 Salzsäure 2o %ig
2o cm^3 Wasser
Temperatur 9o° C . Faktor der o,1-m. $CrCl_2$-Lösung : $1,14o_2$.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
o	31o	6,8	475
1	35o	6,82	477
2	38o	6,86	48o
3	395	→ 6,9o	57o
4	4oo	7	6oo
5	41o	7,2	622
6	44o	7,5	646
6,5	45o	8	65o

Verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ 6,88 entsprechend $o,o93_4$ g U.
Die gravimetrische Bestimmung ergab $o,o93_o$ g U.

Tabelle Nr.13.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$	g Uran gefunden	g Uran berechnet
9,74	$o,116_o$	$o,115_3$
19,45	$o,231_7$	$o,23o_6$
38,8o	$o,461_9$	$o,461_2$

Zur Analyse gelangten eine Uranylacetat-und eine Uranylchloridlösung, deren Gehalt gravimetrisch durch Fällung

als Ammoniumuranat und Wägen als U_3O_8 (56) bestimmt wurde.

Die in Tabelle Nr. 13 zusammengestellten Resultate geben ein Bild von der Genauigkeit der beschriebenen Methode.

10. Die potentiometrische Titration von Eisen und Titan.

Dieses technisch wichtige Problem ist durch die Arbeiten von H. Brintzinger und W. Schieferdecker (34) eingehend bearbeitet worden. In einer spätern Arbeit von H. Brintzinger und B. Rost (43) wird die Methode der chromometrischen Titration auf die Ferrotitananalyse angewandt. Die beiden Verfasser titrieren das Gemisch der Salze einerseits in schwefelsaurer Lösung, anderseits in salzsaurer Lösung nach folgender Vorschrift:

Die Ferrotitanlösung wird mit 25cm^3 2-n. Schwefelsäure oder 2-n. Salzsäure angesäuert, mit 7 g Ammoniumsulfat versetzt, zum Sieden erwärmt und durch Kohlensäure vom Luftsauerstoff befreit. Während der Titration wird die Temperatur auf 85° C gehalten.

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Analyse in gleicher Art durchgeführt, jedoch ohne Zusatz von Ammoniumsulfat. In Uebereinstimmung mit den obengenannten Verfassern ergaben sich zwei Potentialsprünge. Dieses Resultat war auch zu erwarten, da die beiden Redoxpotentiale von $Fe^{\cdot\cdot}$ / $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

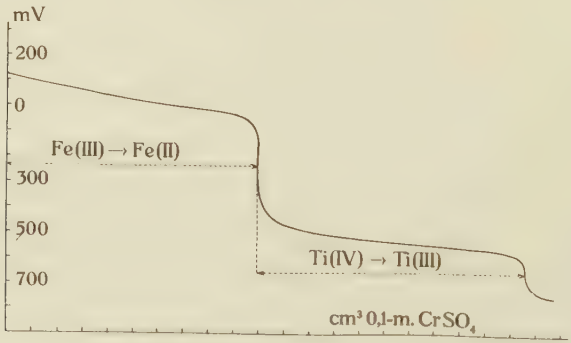

Fig.17.

Titration von $Fe_2(SO_4)_3$ und $Ti(SO_4)_2$ mit $CrSO_4$.

(+ o,77 Volt) und $Ti^{\cdot\cdot\cdot} / Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (- o,o4 Volt) genügend weit auseinander liegen. Der erste Potentialsprung tritt nach der quantitativen Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) auf, der zweite nach der quantitativen Reduktion von Ti(IV) zu Ti(III).

Tabelle Nr. 14

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ für $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	g Eisen gefunden	g Eisen berechnet	g Titan gefunden	g Titan berechnet
21,56	22,99	$o,12o_4$	$o,12o_2$	$o,11o_1$	$o,11o_o$
1o,77	22,96	$o,o6o_1$	$o,o6o_1$	$o,11o_o$	$o,11o_o$
1o,79	11,48	$o,o6o_3$	$o,o6o_1$	$o,o55_o$	$o,o55_o$
21,56	11,52	$o,12o_4$	$o,12o_2$	$o,o55_2$	$o,o55_o$

Titrationsbespiel:

Ansatz: 25 cm^3 Fe(II)sulfatlösung
25 cm^3 Ti(IV)sulfatlösung
4o cm^3 H_2SO_4 2o %ig
Temperatur $9o^o$ C. Faktor der o,1-m. $CrSO_4$-Lösung : $2,1o9_8$;
Vergleichselektrode $Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4$

cm^3 $CrSO_4$	mV	cm^3 $CrSO_4$	mV
o	+ 13o	19	57o
9	- 32	2o	582
9,5	52	2o,5	598
9,8	8o	2o,6	6o5
9,9	91	2o,63	61o
9,92	1oo	→ 2o,65	66o
9,94	111	2o,68	675
9,96	126	2o,7	685
→ 1o	331	2o,8	71o
1o,1o	387	21,o	735
1o,5	445	22	74o

Verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot}$ = 9,98 : $o,12o_3$ g Fe
gravimetrisch : $o,12o_2$ g Fe
Verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$=1o,66 : $o,11o_2$ g Ti
gravimetrisch : $o,11o_o$ g Ti

In den Tabellen Nr. 14 und 15 sind einige Werte für die Titration in schwefelsaurer und in salzsaurer Lösung zusammengestellt. Dabei wurden schwefelsaure Lösungen mit Chrom(II)sulfat, salzsaure Lösungen mit Chrom(II)chlorid reduziert.

Tabelle Nr. 15.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrCl_2$		g Eisen		g Titan	
für $Fe^{\cdots}$	für $Ti^{\cdots\cdot}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
5,06	11,75	$0,028_2$	$0,028_3$	$0,056_3$	$0,056_3$
2,53	5,87	$0,014_2$	$0,014_1$	$0,028_1$	$0,028_3$
10,10	23,51	$0,056_4$	$0,056_6$	$0,112_6$	$0,112_5$
10,15	11,75	$0,056_7$	$0,056_6$	$0,056_3$	$0,056_3$

Anschliessend an die Reduktion kann wieder mit Kaliumpermanganat oxydiert werden. Diese Titrationsmöglichkeit gibt eine Kontrolle der Reduktionsanalyse. Die in Fig. 18 wiedergegebene Kurve ist auf genau o,1-n. Lösung umgerechnet und erlaubt somit einen direkten Vergleich der verbrauchten cm^3 Reduktions-, resp. Oxydationsmittel.

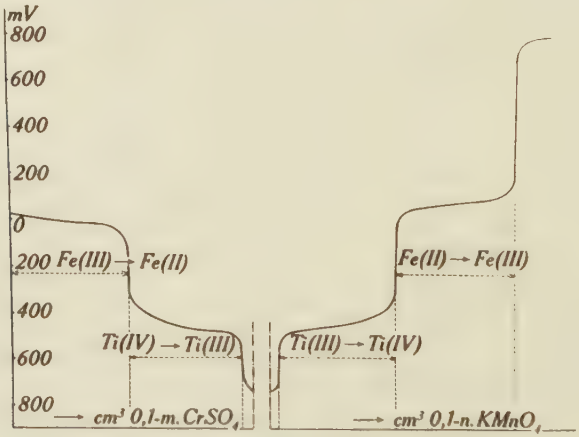

Fig.18.

Titration von Fe(III) + Ti(IV) mit $CrSO_4$ und Rücktitration mit $KMnO_4$.

11. Die potentiometrische Titration von Eisen und Vanadium.

Die gleichzeitige Bestimmung von Vanadium und Eisen wurde zuerst von E. Zintl und Ph. Zaimis (3o) ausgeführt. Die Einzelbestimmungen lassen erwarten, dass die Reduktion mit Chrom(II)sulfat in schwefelsaurer Lösung 3 Potentialsprünge liefert und zwar nach folgenden Stufen:

$$V^{V} \rightarrow V^{IV}; \quad Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}; \quad V^{IV} \rightarrow V^{III}.$$

Die Verhältnisse liegen aber so, dass der erste Potentialsprung nach der quantitativen Reduktion von V^{V} zu V^{IV} nur scharf zu erhalten ist, wenn die Konzentration der Schwefelsäure 2o - 3o % beträgt. Beim Weitertitrieren werden aber die beiden folgenden Potentialsprünge unscharf.

Versucht man, um den 2. Potentialsprung zur Berechnung verwenden zu können, die Titration in sehr schwacher Schwefelsäure auszuführen, so verschwindet der 1. Potentialsprung ganz. Dagegen tritt mit abnehmender Säurekonzentration der 2. Sprung mehr und mehr hervor. In dieser kleinen Schwefelsäurekonzentration wird auch der 3. Sprung vergrössert. E. Zintl und Ph. Zaimis (3o) zogen es deshalb vor, die Titration bis zum 1. Potentialsprung in 1o - 2o %iger Schwefelsäure auszuführen

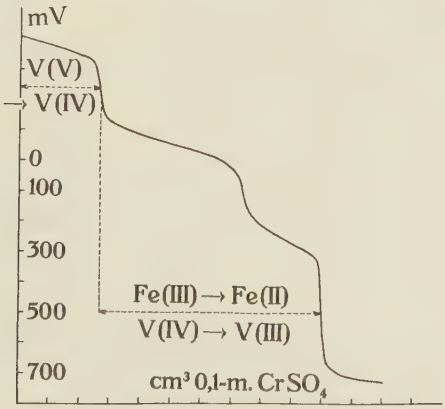

Fig.19.

Titration von Vanadat und $Fe_2(SO_4)_3$ mit $CrSO_4$.

und die Lösung für die Weitertitration zu verdünnen und diese in der Wärme fortzusetzen.

Da das Verdünnen der Lösung eine Operation ist, die die Qualität der Titration wesentlich beeinflussen kann, wurde für die eigenen Bestimmungen die Titration in 10 - 15 %iger Schwefelsäure ausgeführt und gelegentlich auf die Auswertung des 2. Potentialsprungs verzichtet. Dabei ist aber festzuhalten, dass dann für die Bestimmung des Eisens ein Differenzverfahren angewendet werden muss. Die verbrauchten cm^3 $CrSO_4$ bis zum 1. Potentialsprung geben direkt die Menge des vorhandenen Vanadiums. Die verbrauchten cm^3 $CrSO_4$ zwischen dem 1. und 3. Potentialsprung werden zur Reduktion von $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ und V^{IV} zu V^{III} benötigt. Zur Berechnung der Eisenmenge sind deshalb die bis zum 1. Sprung verbrauchten cm^3 $CrSO_4$ von den zwischen dem 1. und 3. Sprung verbrauchten cm^3 zu subtrahieren. Dabei kann der 2. Potentialsprung doch wenigstens zu Kontrollzwecken benützt werden.

Tabelle Nr.16.

cm^3 0,1-m.$CrSO_4$ für		g Vanadium		g Eisen	
$V^{V} \rightarrow V^{IV}$	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
3,89	5,54	$0,019_8$	$0,020_0$	$0,030_9$	$0,031_0$
7,84	5,55	$0,039_9$	$0,040_0$	$0,031_0$	$0,031_0$
3,90	11,07	$0,019_9$	$0,020_0$	$0,061_8$	$0,062_0$

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniumvanadatlösung
5 cm^3 Eisen(III)sulfatlösung
6o cm^3 H_2SO_4 2o%ig
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m.$CrSO_4$-lösung: $o,749_7$
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

cm^3 $CrSO_4$	mV	cm^3 $CrSO_4$	mV
o	4o6	7,5	155
1	38o	8	216
2,5o	3o8	9	276
2,55	29o	9,8	33o
2,58	271	9,9o	355
2,6o	24o	9,93	384
→ 2,62	183	→ 9,96	526
2,7o	176	1o,oo	6oo
3,o	+13o	1o,1	665
7	- 26	12	725

Verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für V(V) → V(IV) = 2,61
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für V(IV) → V(III) und
Fe(III) → Fe(II)= 7,34
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für Fe(III) → Fe(II) = 4,73
entsprechend einem Gehalt von $o,oo9_9$ g V und
$o,o19_8$ g Fe
Die gravimetrische Bestimmung ergab:
$o,o1o_o$ g V
$o,o19_7$ g Fe

Will man für die Eisenbestimmung in schwefelsaurer Lösung das Differenzverfahren umgehen, so ist bei der Titration das Verdünnen, wie es E.Zintl und Ph.Zaimis vorschlagen, unumgänglich. H. Brintzinger und B. Rost (42) empfinden das Verdünnen als unbequem, da sehr darauf geachtet werden muss, dass kein Luftsauerstoff in die Flüssigkeit gelangt. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, arbeiteten die beiden Autoren ein Verfahren aus, bei dem die chromometrisch zu titrierende Lösung das Eisen in der 3-wertigen und das Vanadium in der 4-wertigen Oxydationsstufe enthält. Dieser Oxydationsgrad wird erhalten, wenn z.B. Ferrovanadin mit konzentrierter Salzsäure und Wasserstoffperoxyd gelöst wird. Titriert man diese

Lösung nach der Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds mit Chrom(II)chlorid oder -sulfat, so erhält man einen 1. Potentialsprung nach dem quantitativen Uebergang von Fe(III) in Fe(II) und einen 2. Sprung nach beendeter Reduktion von V(IV) zu V(III). Bei Anwendung einer Mischung von Eisen-(III)chlorid und Ammoniumvanadat, kann die Titration in salzsaurer Lösung einschliesslich der Reduktion des V(V) zu V(IV) vorgenommen werden. Es ist aber darauf zu achten, dass

Tabelle Nr. 17.

cm^3 o,1-n. $CrCl_2$ für			g Vanadium		g Eisen	
$V^V \rightarrow V^{IV}$	$V^{IV} \rightarrow V^{III}$	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$	gef.	ber.	gef.	ber.
3,95	3,95	4,86	$0,020_1$	$0,020_0$	$0,027_1$	$0,027_2$
3,92	3,93	9,73	$0,020_0$	$0,020_0$	$0,054_3$	$0,054_3$
7,86	7,88	9,72	$0,040_1$	$0,040_0$	$0,054_2$	$0,054_3$
7,87	7,88	4,86	$0,040_0$	$0,040_0$	$0,027_1$	$0,027_2$

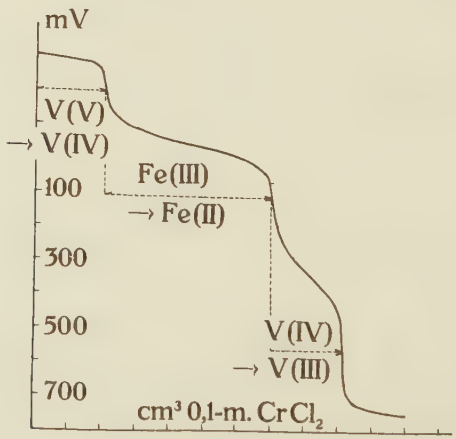

Fig. 2o.

Titration von Vanadat und $FeCl_3$ mit $CrCl_2$.

die Konzentration der Salzsäure nicht über 8 - 1o % gewählt wird, da sonst in der warmen Lösung eine merkliche Chlorentwicklung stattfindet. Dass bei der angegebenen Salzsäurekonzentration kein Chlor entsteht, wurde so festgestellt, dass man das austretende Spülgas durch Kaliumjodid leitete.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniumvanadatlösung,
1o cm^3 Fe(III)chloridlösung,
6o cm^3 HCl 1o %ig.
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m.$CrCl_2$-Lösung : o,977_4.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

	cm^3 $CrCl_2$	mV		cm^3 $CrCl_2$	mV
	o	31o		6,9	52
	1	298		7,oo	75
	1,5	289		7,o3	84
	1,8	279	→	7,o6	141
	1,9	27o		7,1o	162
	2,oo	256		7,2	21o
	2,o3	246		7,3	24o
	2,o6	23o		7,5	289
→	2,1o	196		8	326
	2,2	156		8,5	376
	2,3	136		8,8	435
	2,5	118		9	454
	3	92		9,1	469
	4	6o		9,13	482
	5	35	→	9,16	629
	6	+ 6		9,2o	675
	6,5	- 16		9,3	7oo
	6,7	31		9,5	712
	6,8	4o		1o	735

Verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für V(V)→V(IV) = 2,o8
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für V(IV)→V(III)= 2,1o
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für Fe(III)→Fe(II)=4,97
entsprechend o,olo_1 g V
$o,o27_o$ g Fe
Die gravimetrische Bestimmung ergab o,olo_og V
$o,o27_2$g Fe

Die Titration in salzsaurer Lösung verläuft wie in schwefelsaurem Milieu. Nach der quantitativen Reduktion von V(V) zu V(IV) tritt ein kleiner, aber scharfer Potentialsprung auf. Ein zweiter ebenfalls scharfer und grösserer Potentialsprung zeigt sich nach der quantitativen Reduktion von Fe(III) zu Fe(II). Die Potentialeinstellung erfolgt langsam, und es muss vor jeder neuen Zugabe des Reduktionsmittels 3o - 4o Sekunden gewartet werden. Im weitern Verlauf der Reduktion erscheint ein 3. Potentialsprung nach der quantitativen Reduktion von V(IV) zu V(III). Es lassen sich alle drei Potentialsprünge analytisch auswerten, wie die Tabelle Nr. 17 zeigt.

12. Die potentiometrische Titration von Eisen und Molybdän.

Die gleichzeitige Bestimmung dieser Metalle mit Chrom(II)-salzen wurde zuerst von Brintzinger und W. Schieferdecker (4o) ausgeführt. Die beiden Verfasser geben folgende Analysenvorschrift:

Die zu untersuchende Lösung wird mit 3o g kristallisiertem Calciumchlorid und 25 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Wasser auf loo cm^3 verdünnt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und bei ca. 9o° mit $CrCl_2$ titriert. Dabei tritt ein erster scharfer Potentialsprung auf nach der quantitativen Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und Mo(VI) zu Mo(V). Nach der quantitativen Reduktion von Mo(V) zu Mo(III) erscheint ein zweiter Potentialsprung.
Da die beiden ersten Reduktionsstufen von Fe und Mo zusammenfallen, kann das Eisen nur im Differenzverfahren berechnet werden. Die verbrauchten cm^3 $CrCl_2$ gemessen vom 1. bis zum 2. Potentialsprung liefern direkt die Menge Molybdän. Zur Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die Reduktion um 2 Oxydationsstufen erfolgt. Zur Ermittlung des Eisens hat man die Hälfte der zwischen dem ersten und zweiten Potentialsprung verbrauchten cm^3 Reduktionsmittel von der vom Beginn bis zum 1. Potentialsprung angewendeten Menge Massflüssigkeit zu subtrahieren.

Trotzdem es sich um ein Differenzverfahren handelt, liefert die Methode gute Resultate, wie durch die Tabelle Nr. 18 bestätigt wird.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniummolybdat
1o cm^3 $FeCl_3$
4o cm^3 HCl 1,12

Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m. $CrCl_2$: o,971$_3$.

Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4 2o %ig

	cm^3 $CrCl_2$	mV		cm^3 $CrCl_3$	mV
	o	183		11,5	341
	5	43		12	36o
	8	o		13	378
	9	13		2o	398
	1o	3o		21	4o2
	1o,5	48		22	416
	1o,7	63		22,1	421
	1o,8	71		22,2o	432
	1o,9	83		22,24	443
	11,oo	1o6		22,27	456
	11,o3	122		22,3o	519
→	11,o6	219	→	22,33	586
	11,1o	288		22,4o	6o4
	11,2	311		22,5	621
	11,3	323		23	662

verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(VI) → Mo(V)
und Fe(III) → Fe(II) = 11,o5
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(V) → Mo(III) = 11,26
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Fe(III) → Fe(II) = 5,42

entsprechend o,o52$_5$ g Mo
o,o29$_4$ g Fe

Die gravimetrische Bestimmung ergab
o,o52$_3$ g Mo
o,o29$_5$ g Fe

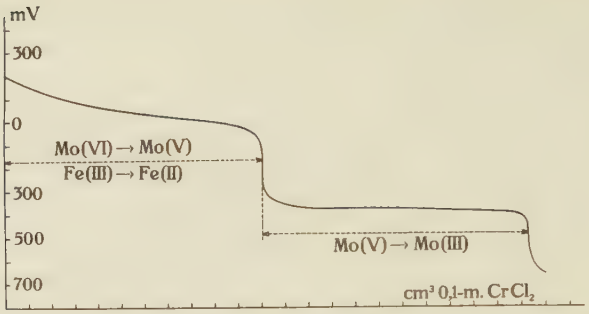

Fig.21.

Titration von Molybdat und $FeCl_3$ mit $CrCl_2$.

Tabelle Nr. 18.

cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ für		g Eisen		g Molybdän	
$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$	$Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
3,59	3,62	$o,o2o_o$	$o,o19_9$	$o,o17_4$	$o,o17_5$
7,15	3,66	$o,o39_9$	$o,o39_9$	$o,o17_6$	$o,o17_5$
7,16	14,62	$o,o4o_o$	$o,o39_9$	$o,o7o_2$	$o,o7o_o$
3,58	7,26	$o,o19_9$	$o,o19_9$	$o,o34_8$	$o,o35_o$

Trotz der Genauigkeit dieser Methode wäre es wünschenswert, das Eisen direkt bestimmen zu können. So versuchten deshalb auch H. Brintzinger und B. Rost (41), ein Verfahren zu finden, in dem die beiden Metalle aus eigenen Potentialsprüngen berechnet werden können. Es gelingt durch Titration in schwefelsaurer Lösung, die beiden Potentialsprünge nach der quantitativen Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und von Mo(VI) zu Mo(V) so weit auseinander zu ziehen, dass die direkte Bestimmung der beiden Metalle möglich wird. Dabei kann nach Angaben von Brintzinger und Rost die Konzentration der Schwefelsäure von 5 - 3o % varieren, ohne dass die

Schärfe der Potentialsprünge beeinflusst wird. Wie die Potentialkurve zeigt, wird bei der Titration in schwefelsaurer Lösung zuerst das Fe(III) zu Fe(II) reduziert. Bei weiterem Zufügen von $CrSO_4$ findet die quantitative Reduktion von Mo(VI) zu Mo(V) statt.

Titrationsbeispiel:
Ansatz: 1o cm^3 $Fe_2(SO_4)_3$
2o cm^3 Ammoniummolybdat
4o cm^3 H_2SO_4 2o %ig
2o cm^3 H_2O
Temperatur 2o° C. Faktor der o,1-m. $CrSO_4$-Lösung : $1,o77_5$.

cm^3 $CrSO_4$	mV	cm^3 $CrSO_4$	mV
o	+ 119	12	24o
5	68	15	269
7	38	18	3o6
8	24	18,5	323
8,5	o	18,8	338
8,8	21	18,9	346
8,9	35	19	363
8,95	47	19,1o	382
9,oo	62	19,13	4o1
→ 9,o3	114	→ 19,16	566
9,o6	123	19,2o	578
9,1o	138	19,3	595
9,2	151	19,4	6o3
9,5	189	19,5	615
1o	2o8	2o	637

verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für Fe(III) → Fe(II) = 9,o1
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für Mo(VI) → Mo(V) = 1o,13
entsprechend $o,o52_9$ g Fe
entsprechend $o,1o4_8$ g Mo
Die gravimetrische Bestimmung ergab
$o,o53_o$ g Fe
$o,1o4_5$ g Mo.

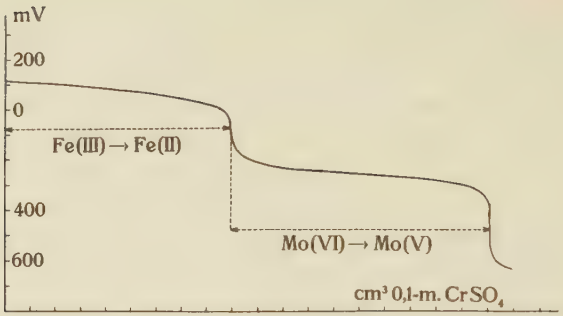

Fig. 23.

Titration von Molybdat und $Fe_2(SO_4)_3$ mit $CrSO_4$.

Die Tabelle Nr.19 gibt wiederum einige Resultate der bei 90° C ausgeführten Titrationen.

Tabelle Nr. 19.

cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ für		g Eisen		g Molybdän	
$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$	$Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
3,58	1,81	$0,020_0$	$0,020_0$	$0,017_4$	$0,017_5$
3,57	3,64	$0,019_9$	$0,020_0$	$0,034_9$	$0,035_0$
3,57	7,28	$0,019_9$	$0,020_0$	$0,069_8$	$0,070_0$
7,16	7,30	$0,040_0$	$0,040_0$	$0,070_1$	$0,070_0$

13. Die potentiometrische Titration von Molybdän und Kupfer.

Der Verlauf der Einzeltitrationen lässt vermuten, dass es gelingen sollte, die beiden genannten Metalle in einer einzigen Titration nebeneinander zu bestimmen. Titriert man die Molybdate in schwefelsaurer Lösung mit Chrom(II)sulfat, so tritt ein gut ausgeprägter Potentialsprung nach der quantitativen Ueberführung in die 5-wertige Stufe auf. Die Weitertitration bis zur Mo(III)stufe lässt sich aber in diesem Milieu analytisch nicht mehr verfolgen. In dieses Gebiet

fällt dann auch die Reduktion von Cu(II) zu Kupfermetall. Man kann somit wohl das Molybdän neben Kupfer bestimmen, nicht aber das letztere neben Molybdän.

Besser liegen die Verhältnisse in salzsaurer Lösung. Wird die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der beiden Metalle mit Chrom(II)chlorid versetzt, so findet gleichzeitig die Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) und von Mo(VI) zu Mo(V) statt. Der quantitative Ablauf dieser Reaktionen wird durch einen grossen und gut ausgeprägten Potentialsprung angezeigt. Bei weiterem Zusatz von $CrCl_2$ wird Mo(V) zu Mo(III) reduziert. Hier tritt wiederum ein guter Potentialsprung auf. Wird die Titration fortgesetzt, so beginnt die Reduktion zu Kupfer-Metall.

Für die Berechnung ergibt sich somit folgender Weg:
Der Gehalt an Molybdän kann direkt aus den zwischen dem 1. und 2. Potentialsprung verbrauchten Volumen Massflüssigkeit berechnet werden. Zur Berechnung des Kupfergehaltes ist von den verbrauchten cm^3 $CrCl_2$ bis zum ersten Potentialsprung die Hälfte der zwischen dem ersten und zweiten Potentialsprung verbrauchten Menge Reduktionsmittel zu subtrahieren.

Die Tabelle Nr. 2o gibt einige Resultate der bei 9o° C ausgeführten Analysen. Die Titration wird vorteilhaft in 15 - 2o %iger Salzsäure ausgeführt. Setzt man die Konzentration der Salzsäure herab, so wird der erste Sprung kleiner und flacher. Er kann aber verbessert werden, wenn die fehlende Salzsäure durch Chloride ersetzt wird.

Tabelle Nr. 2o.

cm^3 o,1-m.$CrCl_2$ für		g Molybdän		g Kupfer	
$Mo^V \rightarrow Mo^{III}$	$Cu^{II} \rightarrow Cu^I$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
8,49	4,96	$o,o4o_7$	$o,o4o_8$	$o,o3l_5$	$o,o3l_4$
4,25	4,95	$o,o2o_4$	$o,o2o_4$	$o,o3l_4$	$o,o3l_4$
8,5o	2,47	$o,o4o_8$	$o,o4o_8$	$o,o15_7$	$o,o15_7$
4,26	9,9o	$o,o2o_5$	$o,o2o_4$	$o,o62_9$	$o,o62_8$

Titrationsbeispiel:
Ansatz:1o cm^3 $CuCl_2$-Lösung
1o cm^3 Ammoniummolybdatlösung
6o cm^3 HCl 1,12
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m. $CrCl_2$-Lösung : o,9613.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4 2o %ig.

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
o	+12o	1o	395
5	- 7o	14	443
8	125	18	486
9	181	18,1	489
9,2	192	18,3o	498
9,4	216	18,32	499
9,5o	231	18,34	527
→ 9,52	255	→ 18,36	594
9,54	3o8	18,4o	632
9,57	342	19,o	675
9,6o	368	2o	732

verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(VI) → Mo(V) und Cu(II) → Cu(I) = 9,53
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(V) → Mo(III) = 8,82
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Cu(II) → Cu(I) = 5,12
entsprechend $o,o4o_7$ g Mo
$o,o3l_5$ g Cu
Die gravimetrische Bestimmung ergab
$o,o4o_8$ g Mo
$o,o3l_4$ g Cu.

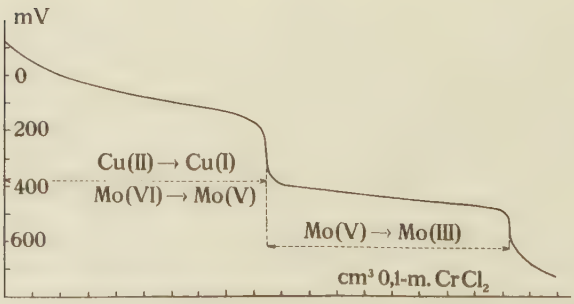

Fig.23. Titration von Molybdat und $CuCl_2$ mit $CrSO_4$.

14. Die potentiometrische Titration von Molybdän und Titan.

Die Titration in schwefelsaurer Lösung verspricht keinen Erfolg. Es ist zu erwarten, dass das Ende der Reduktionen von Ti(IV) zu Ti(III) und Mo(V) zu Mo(III) zusammenfällt. Wie früher gezeigt wurde, ist es nicht möglich, in schwefelsaurer Lösung das Ende der Reduktion zu Mo(III) festzustellen.

Tabelle Nr. 21.

cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ für		g Molybdän		g Titan	
$Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$	$Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
4,26	5,32	$0,040_9$	$0,040_8$	$0,025_5$	$0,025_6$
4,25	10,63	$0,040_8$	$0,050_9$	$0,050_9$	$0,051_1$
8,50	10,65	$0,081_6$	$0,081_6$	$0,051_0$	$0,051_1$
2,13	10,66	$0,020_5$	$0,020_4$	$0,051_1$	$0,051_1$

Bei der Ausführung der Titration in salzsaurer Lösung wird ein erster Potentialsprung nach der quantitativen Reduktion von Molybdän(VI) zu Molybdän(V) erhalten. Dieser Potentialsprung ist gut und scharf ausgebildet, was im Hinblick auf den weitern Verlauf der Analyse wesentlich ist. Ein zweiter Potentialsprung tritt nach der quantitativen Ueberführung von Mo(V) zu Mo(III) und Ti(IV) zu Ti(III) auf. Zur Bestimmung des Titans ist die verbrauchte Menge Massflüssigkeit bis zum ersten Potentialsprung mit 2 zu multiplizieren und von den verbrauchten cm^3 Reduktionsmittel zwischen dem ersten und zweiten Potentialsprung zu subtrahieren. Es ist also wesentlich zu wissen, dass die Titration bis zum ersten Potential-

sprung sehr genau ist, denn ein etwa auftretender Fehler würde zur Berechnung des Titans verdoppelt.

Titrationsbeispiel :

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniummolybdatlösung
1o cm^3 $TiCl_4$-Lösung
6o cm^3 HCl (d = 1,12)
Temperatur 9o° C . Faktor der o,1-m. $CrCl_2$-Lösung : $o,963_7$.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 H_2SO_4

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
o	o	13	485
2	5o	14	498
4	115	15	536
4,1	136	15,5	568
4,2	14o	15,6	578
4,3o	165	15,7	582
4,37	19o	15,8	593
4,4o	215	15,9o	598
4,42	29o	15,95	6oo
4,45	316	15,98	622
4,5o	354	16,o1	684
5	4oo	16,1o	735
6	422	16,2	753
8	451	16,5	783
1o	462	17	8o5
12	475		

Verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(VI) → Mo(V) = 4,41
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(V) → Mo(III) und Ti(IV) → Ti(III) = 11,59
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Ti(IV) → Ti(III) = 2,77
entsprechend $o,o4o_7$ g Mo
$o,o12_8$ g Ti
Die gravimetrische Bestimmung
ergab $o,o4o_8$ g Mo
$o,o12_8$ g Ti.

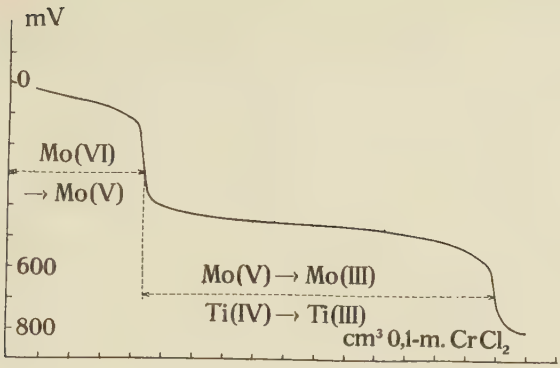

Fig.24.

Titration von Molybdat und $TiCl_4$ mit $CrCl_2$.

Ersetzt man die Salzsäure durch Essigsäure, Weinsäure oder Phosphorsäure, so werden auch in diesen Fällen Titan und Molybdän nicht durch Einzelpotentialsprünge angezeigt. Man ist also stets auf das Differenzverfahren angewiesen.

Wie die Tabelle Nr. 21 zeigt, liefert die Methode trotzdem zufriedenstellende Resultate. Die Konzentration der Salzsäure soll hiebei nicht unter 15 - 20 % gehalten werden. Je grösser die Salzsäurekonzentration, umso schärfer werden in der bei 90° C ausgeführten Titration die Potentialsprünge.

15. Die potentiometrische Titration von Molybdän und Vanadium.

Die potentiometrische Bestimmung dieser beiden Elemente lässt sich chromometrisch in einer einzigen Titration durchführen. Versetzt man das Gemisch der beiden Salze bei 90° C mit Chrom(II)sulfat, so wird zuerst V(V) quantitativ zu V(IV) reduziert. Der Ablauf dieser Reaktion ist durch einen gut ausgeprägten Potentialsprung ausgezeichnet. Bei weiterem Zusatz von $CrSO_4$ findet die Reduktion von V(IV) zu V(III) und Mo(VI) zu Mo(V) gleichzeitig statt. Die beiden Vorgänge lassen sich also nicht getrennt erkennen, und ein zweiter scharfer Potentialsprung tritt erst nach der Reduktion der beiden Elemente in die genannten unteren

Oxydationsgrade auf. Die Reduktion des Molybdäns führt,wie aus der Einzelbestimmung zu erwarten war, nur bis zur Molybdän(V)stufe. Es resultiert hier also für die Bestimmung des Molybdäns wieder ein Differenzverfahren.

Tabelle Nr. 22.

cm^3 o,1-m.$CrSO_4$ für		g Vanadium		g Molybdän	
$V^V \rightarrow V^{IV}$	$Mo^{VI} \rightarrow Mo^V$	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
3,90	3,53	$0,019_9$	$0,020_0$	$0,033_9$	$0,033_9$
7,83	3,52	$0,039_9$	$0,040_0$	$0,033_8$	$0,033_9$
3,89	14,12	$0,019_8$	$0,020_0$	$0,135_6$	$0,135_7$
7,82	7,05	$0,039_8$	$0,040_0$	$0,067_7$	$0,067_8$

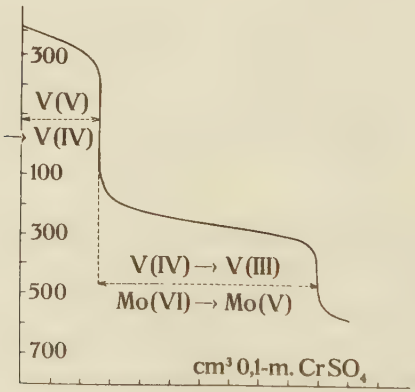

Fig. 24.

Titration von Vanadat und Molybdat mit $CrSO_4$

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Ammoniumvanadatlösung
1o cm^3 Ammoniummolybdatlösung
6o cm^3 H_2SO_4 2o %
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m. $CrSO_4$-Lösung : $1,184_3$;
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4

cm^3 $CrSO_4$	mV	cm^3 $CrSO_4$	mV
o	41o	5	246
1	355	8	289
2	298	9	31o
2,3	29o	9,5	331
2,4	28o	9,6	34o
2,5	256	9,7	349
2,55	236	9,8	359
2,58	218	9,oo	378
2,6o	+ 159	9,93	388
→ 2,62	- 6o	→ 9,97	43o
2,65	9o	1o,oo	458
2,7	122	1o,1	527
2,8	152	1o,2	544
3	179	1o,5	569
4	212	11,o	585

verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für V(V) → V(IV) = 2,61
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für Mo(VI) → Mo(V) und
V(IV) → V(III) = 7,35
verbrauchte cm^3 $CrSO_4$ für Mo(VI) → Mo(V) = 4,74
entsprechend: o,olo_1 g V
$o,o34_o$ g Mo
Die gravimetrische Bestimmung ergab
o,olo_o g V
$o,o33_9$ g Mo.

Im Differenzverfahren liegen prinzipielle Nachteile. Um ein solches zu umgehen, wurde versucht, die Reduktion in salzsaurer Lösung vorzunehmen in der Hoffnung, den Potentialsprung Mo(V) Mo(III) zu fassen. Alle dahingehenden Versuche führten nicht zum Ziel, insbesondere weil beim

Aendern des Milieus der gemeinsame Sprung Mo(VI) / Mo(V) und V(IV) / V(III) unscharf wird.

16. Die potentiometrische Titration von Eisen und Wolfram.

Die gravimetrische Trennung des Wolframs von Eisen ist eine langwierige Arbeit, die mehrfaches Fällen und Auflösen verlangt, da die Wolframsäure auch in heisser Lösung kaum eisenfrei zu erhalten ist. Kürzlich veröffentlichten W.D. Treadwell und R. Nieriker (77) eine Arbeit, in der Wolfram und Eisen in einer Titration bestimmt werden können. Die phosphorsaure Lösung der beiden Metalle wird im Cadmiumreduktor unter Luftabschluss reduziert und mit Kaliumpermanganat potentiometrisch titriert.

Die Einzelbestimmung der beiden Metalle zeigt, dass auf chromometrischem Weg eine direkte Titration möglich sein sollte. Das Redoxpotential von Fe^{III} / Fe^{II} liegt bei + o,77 V, während das von W^{VI} / W^{V} zu o,o Volt angegeben wird. Da die Titration des Wolframs allein nur in konzentrierter Salzsäure bei 7o - 9o° C ausgeführt werden kann, so blieb lediglich festzustellen, dass die Eisenbestimmung auch bei dieser Salzsäurekonzentration möglich ist. Die Versuche bestätigten dies.

Die Titration von Wolfram und Eisen wird wie folgt ausgeführt:
Die zu analysierende Lösung wird mit soviel konz. Salzsäure versetzt, dass das zuerst ausfallende Wolframsäuredihydrat sofort wieder in Lösung geht. Die Mischung wird unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf 7o - 9o° C erwärmt und mit $CrCl_2$ titriert. Nach der quantitativen Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) tritt ein scharfer Potentialsprung auf. Setzt man die Zugabe des Reduktionsmittels fort, so erscheint ein 2. kleiner Potentialsprung nach der quantitativen Reduktion von W(VI) zu W(V). Dieser Potentialsprung ist wiederum von den charakteristischen Schwankungen des Messinstruments, wie sie bei der Einzelbestimmung von Wolfram eingehend beschrieben sind, gefolgt. Es gelingt somit, Eisen und Wolfram nebeneinander in einer Titration zu bestimmen und zwar so, dass die

verbrauchten cm^3 $CrCl_2$ vom Beginn der Titration bis zum 1. Potentialsprung die Menge des Eisens angeben, während die verbrauchten cm^3 Reduktionsmittel zwischen dem 1. und 2. Potentialsprung direkt die Menge Wolfram liefern. Die Reduktion verläuft bei 70° C so rasch, dass die Titration in kürzester Zeit ausgeführt werden kann. In der Tabelle Nr. 23 sind einige Resultate für die gemeinsame Bestimmung von Wolfram und Eisen angegeben.

Tabelle Nr. 23.

cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ für		g Eisen		g Wolfram	
$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$	$W^{VI} \rightarrow W^{V}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
4,76	3,54	$0,026_6$	$0,026_6$	$0,065_0$	$0,065_0$
9,50	3,56	$0,053_1$	$0,053_2$	$0,065_4$	$0,065_0$
4,76	7,04	$0,026_6$	$0,026_6$	$0,129_5$	$0,130_0$
19,02	7,04	$0,106_2$	$0,106_5$	$0,129_5$	$0,130_0$

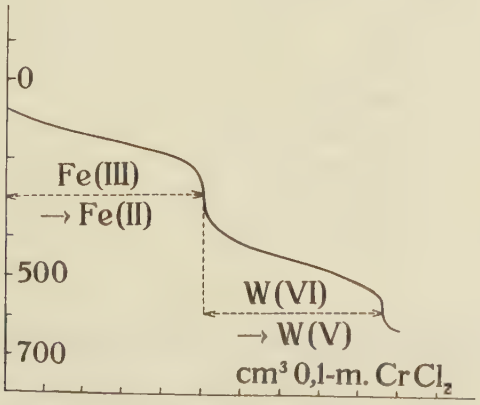

Fig.25.

Titration von Wolframat und $FeCl_3$ mit $CrCl_2$.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 Eisen(III)chloridlösung
5 cm^3 Ammoniumwolframatlösung
8o cm^3 konz. HCl 1,12
Temperatur 7o° C. Faktor der o,1-m. $CrCl_2$-Lösung : $o,939_7$.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4 2o %ig.

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
o	8o	5,5	385
3	155	6	412
4	19o	8	482
4,5	212	9	52o
4,8	233	9,4	538
4,9o	249	9,5	542
4,95	25o	9,6o	566
5,oo	275	→ 9,63	594
5,o3	285	9,66	61o
→ 5,o6	318	9,7o	614
5,1o	328	9,8	62o
5,2	355	1o	63o

verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Fe(III) → Fe(II) = 5,o5
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für W(VI) → W(V) = 4,57

entsprechend $o,o26_5$ g Fe
$o,o8o_4$ g W
Die gravimetrische Bestimmung ergab
$o,o26_6$ g Fe
$o,o8o_2$ g W.

17. Die potentiometrische Bestimmung von Kupfer und Wolfram.

Da sich sowohl Kupfer wie Wolfram in stark salzsaurer Lösung gut bestimmen lassen, bestand die Aussicht, ein Gemisch beider Elemente in einer Titration analysieren zu können. Dabei war

die Konzentration der Salzsäure von vorneherein gegeben, weil sich nur in konzentrierter Salzsäure eine Lösung von Wolframsäure herstellen lässt.

Tabelle Nr.24.

cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ für		g Kupfer		g Wolfram	
$Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$	$W^{VI} \rightarrow W^{V}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
10,03	3,53	$0,063_8$	$0,064_0$	$0,065_1$	$0,065_0$
5,01	3,54	$0,031_8$	$0,032_0$	$0,065_3$	$0,065_0$
5,01	7,06	$0,031_8$	$0,032_0$	$0,129_9$	$0,129_9$
2,51	7,04	$0,016_0$	$0,016_0$	$0,129_5$	$0,129_9$

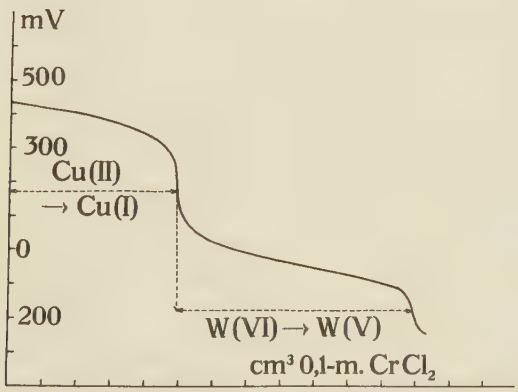

Fig. 26.

Titration von $CuCl_2$ und Wolframat mit $CrCl_2$.

Die zu titrierende stark salzsaure Lösung wird bei 70 - 90° C mit $CrCl_2$ versetzt. Nach dem quantitativen Ablauf der Reaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cr^{\cdot\cdot} + Cl' \qquad CuCl + Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

tritt ein gut ausgeprägter Potentialsprung auf. Anschliessend wird Wolfram(VI) zu Wolfram(V) reduziert. Das Ende dieser Reaktion ist durch einen kleinen, aber scharfen Potentialsprung angezeigt. Setzt man den Zusatz von Reduktionsmittel fort, so wird anschliessend CuCl zu Kupfer-Metall reduziert. Das Ende dieser Reduktion lässt sich, wie früher gezeigt, potentiometrisch nicht ermitteln. Die Tabelle Nr. 24 gibt einige der erhaltenen Resultate wieder.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 1o cm^3 $CuCl_2$-Lösung
5 cm^3 Ammoniumwolframatlösung
5o cm^3 HCl 1,19
Temperatur 9o° C. Faktor der o,1-m.$CrCl_2$-Lösung : $1,oo9_8$.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2Cl_2 / HCl 1o %

cm^3 $CrCl_2$	mV	cm^3 $CrCl_2$	mV
o	44o	6	25
4	333	1o	66
4,5	3o5	11	92
4,6	292	11,5	11o
4,7	28o	11,6	116
4,8o	264	11,7	122
4,85	246	11,8o	14o
4,88	235	11,83	142
→ 4,9o	212	11,85	147
4,93	175	11,88	158
4,95	15o	→ 11,9o	182
4,98	133	11,95	19o
5,oo	12o	12,oo	218

verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Cu(II) → Cu(I) = 4,91
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für W(VI) → W(V) = 6,98
entsprechend $o,o31_5$ g Cu
$o,129_7$ g W
Die gravimetrische Bestimmung
ergab $o,o31_4$ g Cu
$o,129_9$ g W.

18. Die potentiometrische Titration von Chrom und Wolfram.

Die potentiometrische Analyse dieser beiden Elemente kann natürlich nicht in einer Titration vorgenommen werden, denn die Bestimmung von Wolfram lässt sich ja nur heiss bei einer Salzsäurekonzentration ausführen, bei der das Chromat zerstört wird. Es ist also notwendig, zwei Proben zu titrieren. In der ersten bestimmt man in salzsaurer Lösung mit $CrCl_2$ das Wolfram, in der zweiten Probe in kalter Lösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, das Chromat mit $CrSO_4$. Um die Fällung des Wolframsäurehydrats zu verhindern, kann man Phosphorsäure zusetzen, wodurch die Titration auch in der Wärme möglich wird.

Tabelle Nr.25.

verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ für $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$	verbrauchte cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ für $W^{VI} \rightarrow W^{V}$	g Chrom gef.	g Chrom ber.	g Wolfram gef.	g Wolfram ber.
20,13	6,89	$0,034_9$	$0,035_0$	$0,126_7$	$0,126_6$
10,09	6,90	$0,017_5$	$0,017_5$	$0,126_9$	$0,126_6$
20,19	13,79	$0,035_0$	$0,035_0$	$0,035_0$	$0,253_2$
10,09	3,46	$0,017_5$	$0,017_5$	$0,063_6$	$0,063_3$

19. Die potentiometrische Bestimmung von Titan und Wolfram.

Die Normalpotentiale Ti(IV) / Ti(III) von - o,o4 V und W(VI) / W(V) von ca. o,o V liegen so nahe beieinander, dass die Titration mit Chrom(II)salzen nur den Potentialsprung der Reduktion beider Elemente anzeigen kann. Zahlreiche Titrationsversuche in salzsaurer Lösung bestätigen dies. Es wurde versucht, durch Komplexbildner eine Verschiebung der Redoxpotentiale zu erreichen, jedoch ohne Erfolg. Weinsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure allein oder in Kombination mit Salzsäure erwiesen sich als wirkungslos.

Es scheint, dass zur Bestimmung dieser beiden Elemente eine gravimetrische Methode beigezogen werden muss.

2o. Die potentiometrische Titration von Wolfram und Molybdän.

Die Trennung von Wolfram und Molybdän war das Ziel zahlreicher Arbeiten. W.W. Scott (1o3) und J.M. Ruegenberg und E.F. Smith (1o4) behandeln die feuchten Oxyde der beiden Metalle ½ Stunde lang über freier Flamme mit Schwefelsäure (d = 1,378) und wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure. Die erhaltene Aufschlämmung wird mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und abfiltriert. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure und Alkohol geglüht und als WO_3 gewogen. Nach W. Hommel (1o5) liefert dieses Verfahren keine genauen Resultate. H. Rose (92) löst die Alkalisalze der beiden Säuren in viel Weinsäure, säuert mit Schwefelsäure an und fällt das Molybdän als Sulfid. Dabei bleibt Wolfram in Lösung, das nach der Zerstörung der Weinsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Salpetersäure gefällt werden kann. Nach Treadwell (56)(S. 253) liefert diese Methode gute Resultate, ist aber wegen der Zerstörung der Weinsäure sehr zeitraubend.

Tabelle Nr.26.

cm^3 o,1-m. $CrCl_2$ für		g Molybdän		g Wolfram	
$Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$	$W^{VI} \rightarrow W^{V}$	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
4,27	4,37	$o,o41_o$	$o,o4o_8$	$o,o8o_4$	$o,o8o_2$
4,26	8,73	$o,o4o_9$	$o,o4o_8$	$o,16o_6$	$o,16o_4$
2,14	4,37	$o,o2o_6$	$o,o2o_4$	$o,o8o_4$	$o,o8o_2$
8,52	4,35	$o,o81_8$	$o,o81_6$	$o,o8o_1$	$o,o8o_2$

Man kann nach W. Hommel (1o5) die frisch gefällten feuchten Säuren mit konzentrierter Schwefelsäure während einer halben Stunde erwärmen. Dabei geht die Molybdänsäure in Lösung, während Wolframsäure zurück bleibt. Aus dem schwefelsauren

Filtrat wird das Molybdän als Sulfid nach der bekannten Methode gefällt und als Molybdäntrioxyd gewogen. Liegen die beiden Säuren aber als geglühte Oxyde vor, so müssen sie erst durch Behandeln mit Ammoniak in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur aufgeschlossen werden. Eine interessante Trennungsmethode stammt von E. Péchard (1o6) und M. Debray (1o7). Die Oxyde der beiden Metalle werden im Chlorwasserstoffstrom auf 25o - 27o° C erwärmt. In 1½ - 2 Stunden hat sich das Molybdän als $MoCl_3 \cdot 2HCl$ verflüchtigt. Bei höherer Temperatur ist auch Wolfram flüchtig. Eine genaue Vorschrift für diese Arbeitsweise findet sich im Lehrbuch von Treadwell (56) (S.252). Weitere Methoden sind ausgearbeitet von E.E. Marbaker (1o8), W. Trautmann (1o9) u.a. Alle genannten Bestimmungen von Molybdän und Wolfram sind zeitraubend und umständlich durchzuführen.

Die Einzelbestimmungen von Molybdän und Wolfram liessen die Trennung der beiden Elemente auf chromometrischem Wege möglich erscheinen.

Die Ausführung der Titration ergab denn auch folgendes Bild: Die Lösung der beiden Metalle in ihrer 6-wertigen Oxydationsstufe, d.h. als Ammoniumwolframat und Ammoniummolybdat wird mit konzentrierter Salzsäure (d = 1,19) bis zum Wiederauflösen der anfänglich ausgeschiedenen Wolframsäure versetzt. Man erwärmt die Lösung auf 7o° C und titriert mit Chrom(II)-chlorid. Nach der quantitativen Reduktion von Mo(VI) zu Mo(V) erkennt man einen gut ausgebildeten Potentialsprung. Ein 2. Sprung erscheint nach der Reduktion von Mo(V) zu Mo(III) und W(VI) zu W(V). Die Potentialsprünge am Ende dieser Reaktionen fallen also zusammén, und die vom 1. bis zum 2. Potentialsprung verbrauchten cm^3 $CrCl_2$ entsprechen den beiden Vorgängen

$$Mo^{V} + 2\ Cr^{II} \longrightarrow Mo^{III} + 2\ Cr^{III} \text{ und}$$

$$W^{VI} + Cr^{II} \longrightarrow W^{V} + Cr^{III}.$$

Dieser 2. Potentialsprung ist kleiner als der erste, lässt sich aber analytisch einwandfrei auswerten. Er ist wiederum von den charakteristischen Schwankungen gefolgt, wie sie bei der Einzelbestimmung des Wolframs beschrieben sind.

Die bis zum 1. Potentialsprung verbrauchte Reagenzmenge liefert den Molybdängehalt. Von den zwischen den beiden Potentialsprüngen verbrauchten cm^3 Reduktionslösung ist der doppelte Betrag der bis zum ersten Sprung benötigten Menge abzuziehen, um den Reagenzverbrauch für die Reaktion W(VI) → W(V) zu erhalten. Da der erste Potentialsprung mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann, bestehen keine Bedenken für die Anwendung dieses Differenzverfahrens.

Die Tabelle Nr. 26 gibt hiefür einige Belege.

Titrationsbeispiel:
Ansatz: 1o cm^3 Ammoniummolybdat
5 cm^3 Ammoniumwolframat
1oo cm^3 HCl 1,19
4o cm^3 H_2O
Temperatur 9o°C. Faktor der o,1-m. $CrCl_2$-Lösung : $o,915_2$.
Vergleichselektrode Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4 2o %ig.

	cm^3 $CrCl_2$	mV		cm^3 $CrCl_2$	mV
	o	1o5		6	395
	3	+ 26		17	528
	4	- 2o		17,5	542
	4,3	63		17,9o	564
	4,4o	9o		17,93	571
	4,43	1o8		17,97	584
→	4,46	125	→	18,oo	62o
	4,49	298		18,1o	645
	4,52	314		18,5	695
	4,6	326		19	72o
	5	362			

verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(VI) → Mo(V) = 4,48
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für Mo(V) → Mo(III) und W(VI) → W(V) = 13,51
verbrauchte cm^3 $CrCl_2$ für W(VI) → W(V) = 4,55
entsprechend $o,o41_0$ g Mo
$o,o8o_3$ g W
Die gravimetrische Bestimmung ergab
$o,o4o_8$ g Mo
$o,o8o_2$ g W.

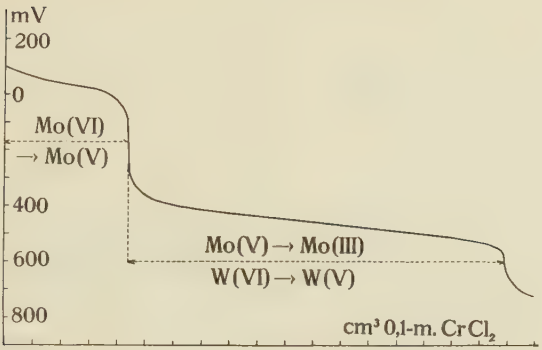

Fig.27.

Titration von Molybdat und Wolframat mit $CrCl_2$.

21. Die potentiometrische Titration von Eisen, Molybdän und Wolfram.

Aus den bis jetzt beschriebenen Verfahren ergibt sich eine Bestimmungsmethode von Eisen + Molybdän + Wolfram neben einander.

Man arbeitet wie folgt:
In einer ersten Probe wird in stark salzsaurer Lösung mit Chrom(II)chlorid titriert. In der ersten Stufe werden Fe(III) zu Fe(II) und Mo(VI) zu Mo(V) reduziert. Nach einem gut erkennbaren Potentialsprung verlaufen die Reduktionen Mo(V) zu Mo(III) und W(VI) zu W(V), die wiederum mit einem guten Sprung abschliessen. Eine zweite Probe der zu untersuchenden Lösung wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Chrom(II)sulfat titriert. Es sind sehr deutlich zwei Stufen erkennbar. Die erste entspricht der Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und die zweite von Mo(VI) zu Mo(V).

Die Tabelle Nr. 27 gibt einige Analysenbeispiele. Die Fig.28 gibt den Verlauf der Potentialkurve für eine Titration in salzsaurer Lösung.

Tabelle Nr.27.

cm^3 o,1-m. $CrSO_4$ für		$CrCl_2$	g Eisen		g Molybdän		g Wolfram	
Fe(III) → Fe(II)	Mo(VI) → Mo(V)	W(VI) → W(V)	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
10,58	5,46	6,90	$0,059_1$	$0,059_1$	$0,052_4$	$0,052_0$	$0,127_0$	$0,127_1$
5,28	5,44	6,92	$0,029_5$	$0,029_5$	$0,052_2$	$0,052_0$	$0,127_4$	$0,127_1$
10,57	2,71	6,89	$0,059_0$	$0,059_1$	$0,026_0$	$0,026_0$	$0,126_7$	$0,127_1$
10,55	5,49	3,46	$0,058_9$	$0,059_1$	$0,052_7$	$0,052_0$	$0,063_7$	$0,063_5$
21,13	2,73	6,88	$0,118_0$	$0,118_2$	$0,026_2$	$0,026_0$	$0,126_6$	$0,127_1$
10,55	2,70	3,47	$0,058_9$	$0,059_1$	$0,025_9$	$0,026_0$	$0,063_9$	$0,063_5$
5,26	5,44	3,45	$0,029_4$	$0,029_5$	$0,052_2$	$0,052_0$	$0,063_5$	$0,063_5$

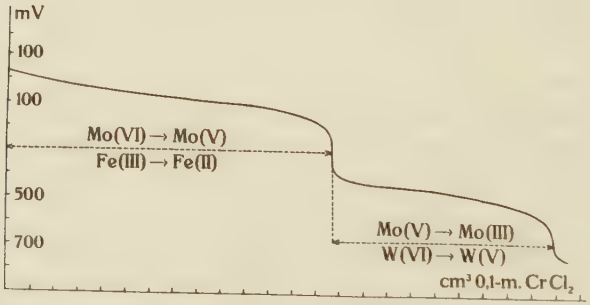

Fig.28.

Titration von $FeCl_3$ + Molybdat + Wolframat mit $CrCl_2$.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Vorteile der Titration mit Chrom(II)salzlösungen hingewiesen, insbesondere im Vergleich zu Lösungen von Zinn(II)-, Titan(III)- und Vanadium(II)salzen. Sie sind vor allem durch das sehr tief liegende Reduktionspotential der Chrom(II)verbindungen begründet.

2. Es wird eine Apparatur zur Titration unter absolutem Luftausschluss beschrieben.

3. Es wird eine Apparatur zur Herstellung sauerstoffreier Gase, speziell Kohlendioxyd und Stickstoff, beschrieben, bei der die absolute Sauerstoff-Freiheit dauernd unter Kontrolle steht. Als Absorptionsmittel und Indikator für Sauerstoff wird Leuko- Indigokarmin verwendet.

4. Es werden eine Methode und eine Apparatur zur elektrolytischen Herstellung von Chrom(II)chlorid- und Chrom(II)sulfatlösungen für analytische Zwecke beschrieben.

5. Es wird gezeigt, dass Chrom(II)salzlösungen unter absolutem Sauerstoffausschluss unbeschränkt haltbar sind und das die Beständigkeit durch die Anwesenheit von blankem Platin oder Tantal nur unwesentlich beeinflusst wird.

6. Es werden folgende, in der Literatur bereits beschriebene, Titrationen mit Chrom(II)salzen ausgeführt:

Eisen
Kupfer
Silber
Chrom
Titan
Vanadium
Molybdän
Eisen + Titan
Eisen + Vanadium
Eisen + Molybdän

7. Es werden folgende neue Titrationen mit Chrom(II)salzen mitgeteilt und deren Potentialkurven angegeben:

Wolfram
Uran
Molybdän + Kupfer
Molybdän + Titan
Molybdän + Vanadium
Eisen + Wolfram
Kupfer + Wolfram
Chrom + Wolfram
Molybdän + Wolfram
Eisen + Molybdän + Wolfram

Literaturverzeichnis.

1. B. Diethelm & F. Forster, Z.physikal.Ch. 62, 129 (1908)
2. G.H.Walden jr, L.P. Hammett und S.M. Edmonds, Am.Soc. 56, 57 (1934), vergl. auch F. Forster und E. Böttchen, Z. physikal.Ch. A 151, 321 (1930)
3. G. Grube und L. Schlecht, Z.El.Ch. 32, 178 (1926)
4. O. Collenberg und Sandved, Z.anorg.Ch. 149 191 (1925)
5. W. Trzebiatowski, Z.anorg.Ch. 82, 45 (1930)
6. Dickens und Tanheiser, Mitt. Kais.-W.-Ind.Eisenforschung Düsseldorf 12, 203
7. Pinkhof, Diss. Amsterdam
8. a. E. Müller und Görne, Z.anal.Ch. 73, 394 (1928)
   b. E. Müller und Bennewitz, Z.anorg.Ch. 179, 113 (1929)
   c. E. Müller und W. Stein, Z.El.Ch. 36, 378 (1930)
9. E. Knecht, B. 36, 166 (1903)
10. J.M. Kolthoff und O. Tomiček, R. 43, 774 (1924)
11. E. Zintl und A. Rauch, Z.anorg.Ch. 139, 403 (1924)
12. E. Zintl und H. Wattenberg B.55, 3366 (1922)
13. E. Zintl, Z.El.Ch. 31, 428 (1925)
14. E. Zintl und A. Rauch, Z.anorg.Ch. 146, 282 (1925)
15. E. Knecht und E. Hibbert, B. 36, 1549 (1903)
16. E. Müller, Die elektrometrische Massanalyse 5. Aufl. 1932 S. 213 - 229, Verlag Theodor Steinkopff
17. E. Knecht und E. Hippert, News reduction Methods in Volumetric Analysis 2. Aufl. London: Longmans and Green 1925
18. A.S. Russell, Soc. 128, 497 (1926)
19. K. Maass, Z.anal.Ch. 97, 241 (1934)
20. Gaptschenko und Scheinziss, C. 1942 I. 519
21. E. Müller, Z.El.Ch. 32, 399 (1926)
22. Th.F. Buehrer und O.E. Schupp jr, Ind.Engin.Ch. 18, 121 (1926)
23. O. Dimroth und F.Frister, B. 55, 3693 (1922)
24. E. Zintl und G. Rienäcker, Z.anorg.Ch. 161, 374 (1927)
25. W.R. Crowell und H. Baumbach, Am.Soc. 57, 2607 (1935)
26. E. Zintl und F. Schloffer, Z.angew.Ch. 41, 956 (1928)
27. W.M. Thornton und J.F. Sadusk, Ind.Eng.Ch.analyt. Edit. 4, 240 (1932)
28. E. Zintl und Ph. Zaimis B. 60, 842 (1927)
29. H. Hölemann, Z.anorg.Ch. 220, 33 (1934)
30. E. Zintl und Ph. Zaimis, Z.angew.Ch.40, 1286 (1927)
31. H. Brintzinger und F. Oschatz, Z.anorg.Ch. 165, 221 (1927)

32. P.P. Selatko, Betriebslab. russ.7, 412 (1938) C.1939 II 1538
33. H. Brintzinger und F. Rodis, Z.anorg.Ch.166, 53 (1927)
34. H. Brintzinger und W. Schieferdecker, Z.anal.Ch. 76,277 (1929)
35. E. Zintl und G. Rienäcker, Z.anorg.Ch. 161, 385 (1927)
36. G. Rienäcker (Diss. München 1926)
37. F. Schloffer (Diss. München 1928)
38. E. Zintl, G. Rienäcker und F. Schloffer, Z.anorg.Ch. 168, 97 (1928)
39. H. Brintzinger und B. Rost,Z.anal.Ch. 115, 251 (1938)
40. H. Brintzinger und W. Schieferdecker, Z.anal.Ch. 78,110 (1929)
41. H. Brintzinger und B. Rost, Z.anal.Ch. 115, 241 (1938)
42. H. Brintzinger und B. Rost, Z.anal.Ch. 117, 3 (1939)
43. H. Brintzinger und B. Rost, Z.anal.Ch. 117, 1 (1939)
44. H. Brintzinger und F. Rodis,Z.El.Ch. 34, 240 (1928)
45. E. Brennecke in "Die chemische Analyse. Neuere massanalytische Methoden", Ferdinand Enke Verlag 1937, S. 108 - 129
46. R. Flatt und W. Hess, Helv. 21 528 (1938)
47. F.R. Meyer und G. Ronge, Z.angew.Ch. 52, 637 (1939)
48. Ad. Moberg, J.pr. 29, 175 (1843), 43, 14 (1848), 44,322 (1849)
49. E. Péligot,Ann.chim.phys.(3) 12, 531 (1844). C.r.19, 609, 734 (1844)
50. W. Traube und A. Goodson, B.49, 1679 (1916)
51. K. Someya, Z.anorg.Ch. 160, 355 (1927)
52. W. Traube, E. Burmeister und R. Stahn, Z.anorg.Ch.147,50 (1925)
53. A. Asmanow, Z.anorg.Ch. 160, 209 (1927)
54. F. Foerster, "Elektrochemie wässeriger Lösungen" 2. Aufl.1915
55. J. Tafel, Z.physikal.Ch. 34, 204 (1900)
56. W.D. Treadwell, "Lehrbuch der analytischen Chemie" Bd. II
57. G. Rivot, C.r. 38, 868 (1854)
58. F. Foerster, B. 39, 30
59. Berthelot, C.r. 127, 24 (1898)
60. R. Peters, Z.physikal.Ch. 26, 217 (1898)
61. T. Dörning, J.pr. (2) 66, 76 (1902)
62. H. Loewel, Ann.Chim.Phys. 40, 42 (1854)
63. K. Jablczynski, Z. physikal.Ch. 64, 748 (1908)
64. W. Traube und W. Passarge, B. 49, 1692 (1916)
65. A. Asmanow, Z.anorg.Ch. 160, 209 (1927)
66. E. Zintl, Ind.Eng.Chem. 19, 760 (1927)
67. B.B. Knapp und J.H. Walton, J.physic.Chem.41, 679 (1937)
68. E. Campagne, Z.anal.Ch. 51, 240 (1912)

69. E. Knecht und E. Hibbert, Analyst 36, 96 (1911)
7o. O. Freih und O. van den Pfordten B.16, 5o8 (1883)
71. E. Kuklin, Stahl und Eisen 24, 27 (19o4)
72. G. Dotreppe, Chim.Ind. Sonder Nr. 1931, 173 C (173)
73. O. Herting, Z.angew.Ch. 14, 165 (19o1)
74. K. Someya, Z.anorg.Ch. 145, 173 (1925)
75. K. Someya, Z.anorg.Ch. 163, 2o7 (1927)
76. O. Collenberg und J. Backer, Z.El.Ch. 3o, 23o (1924)
77. W.D. Treadwell und R. Nieriker, Helv. 24, 1o98 (1941)
78. Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie Band Mo - W - U
79. F. Hundeshagen, Ch.Z. 18, 5o5 (1894)
8o. O.Herting, Chem. News 84, 75 (19o1)
81. V.K. Kantschew, Chem.Abs. 9, 1881 (1915), C 1915 I, 827
82. J.B. Ekeley und G.D. Kendall, West.Chem.Met. 4, 1 (19o8)
83. Fiorentino, Giorn.chim. ind. appl. 3, 56 (1921)
84. R.B. Moore, "Die chemische Analyse seltener technischer Metalle" (Akad. Verlagsbuchhandlung M.B.H.)
85. R. Weihrich, "Die chemische Analyse"Bd.XXXI S. 59
86. A. Monnier, Ann. Chim.anal. 2o, 2 (1915)
87. W. Reutner, Diss. München T.H. 1913
88. O. Collenberg und A. Guthe, Z.anorg.Ch. 136, 252 (1924)
89. O. Olsson, B. 46, 568 (1913), Z.anorg.Ch. 88, 5o (1914)
9o. R. F. Bernhardi-Grisson, Diss. Berlin 191o S. 11
91. A. Rosenheim und R.F. Bernhardi-Grisson, 7th Int. Congr. Appel.Chem. 1o, 122 (191o)
92. H. Rose, Handbuch der anal.Chem. 6. Aufl. Bd.2 S. 358
93. C. Friedheim und R. Meyer, Z.anorg.Ch. 1, 8o (1892)
94. W. Debray, C.r. 46, 1o98 (1858)
95. Péchard, C.r. 114, 173 (1892)
96. J.J. Berzelius, Jahresbericht Fortschr. Min. 21, 143
97. Stahl und Eisen, 1922, No. 18, 7o9
98. O. Collenberg und K. Sandved, Z.anorg.Ch. 13o, 1 (1923)
99. H.D. Newton und J.L. Hughes, Am.Soc. 37, 1711 (1915)
1oo. G.W. Chlopin und L. Kaufmann, C. 1929, II, 771
1o1. L. Kaufmann, C. 1935, II, 2251
1o2. O. Tomicek, Rec. Trav.chim. 43, 8o4 (1924)
1o3. W.W. Scott, Standardmethods of chemical analysis 1917 S. 449 - 454
1o4. M.J. Ruegenberg und E.F. Smith, Am.Soc. 22, 772 (19oo)
1o5. W. Hommel, Diss. Giessen 19o2
1o6. E. Péchard, C.r. 114, 173 (1892)

107. M. Debray, C.r. (t) 46, 1101 (1858)
108. E.E. Marbaker, Uni. Pensylvania Thesis 1914
109. W. Trautmann, Z. angew. Ch.24, 2142 (1911)

L e b e n s l a u f .

Am 13. Juni 1915 wurde ich, F r i e d r i c h S o m m e r, von Sumiswald, in Bern geboren. Nach Besuch der Primarschule, der Sekundarschule und des Gymnasiums schloss ich im Herbst 1935 mit der Maturitätsprüfung an der Realabteilung die Schulzeit ab. Im gleichen Jahr erfolgte die Immatrikulation an der Philosophischen Fakultät II der Universität Bern, wo ich mich dem Studium der Chemie zuwandte. Die Dissertationsarbeit wurde durch längere Dienstleistungen mehrmals unterbrochen.